Badanie

ważniejszych produktów
przemysłowych i rolniczych
pod względem chemicznym i fizycznym.
Podręcznik napisany w jęz. niemieckim
przez
Dra J. Königa
a na język polski przełożony
przez
J. W. Radwańskiego
mag. farm.

Przedmowa.

Przewodnik wydany w r. 1857 przez E. Wolff'a p.t. „Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlicher Stoffe" był jedynym podręcznikiem używanym przy rozbiorach w szkołach rolniczych i na stacyach doświadczalnych.

Trzecie i ostatnie wydanie wyszło w r. 1875 i zostało zupełnie wyczerpane.

Księgarnia nakładowa prosiła mię zatem, abym opracował nowe wydanie ogólnie cenionego podręcznika Wolff'a. Wezwanie to przyjąłem z pewnem jednak wahaniem ze względu na trudność zadania, lecz zarazem chętnie w tem przekonaniu, że wypełnię obowiązek zaszczytny.

Jednak zaraz przy bliższem rozpatrzeniu się całemu zadaniu, przekonałem się, że przy opracowywaniu nowego przewodnika nie można brać za podstawę dawniejszych wydań, gdyż z jednej strony sposoby badania ciał wchodzących w zakres rolnictwa i przemysłu od czasu ostatniego wydania przewodnika (1875) zostały znacznie ulepszone, rozszerzone i uzupełnione, jakoteż z drugiej strony ponieważ zakres szkół rolniczych i zadanie stacyi doświadczalnych, stało się o wiele rozleglejszem odnośnie do ilości przedmiotów przeznaczonych do rozbioru. Te dwie przyczyny wpłynęły na znaczne rozszerzenie niniejszego dzieła.

Uważałem za rzecz szczególniej ważną, aby o ile możności uwzględnić

m-i-k-r-o-s-k-o-p-o-w-e badanie nat mających ważniejsze zastósowanie w rolnictwie. Do tego używałem przeważnie obcych dzieł; pan Dr. C. Böhmer, mój były asystent, przyczynił się do rozszerzenia rozdziału o makuchach, nasionach roślin strączkowych i chwastów przez udzielenie mi do tego dzieła oryginalnych rysunków, które wykonał podczas pobytu przy tutejszej stacyi.

Pan Dr. Br. Tacke, I asystent przy stacyi doświadczalnej dla borowiny w Bremie przystał mi na porozumieniem z panem prof. Dr. M. Fleischer'em dokładny przebieg rozbioru gruntu borowinowego i podściółki torfowej, jaki w ostatnich latach wypracowała stacya doświadczalna dla borowiny.

Z resztą dozwalałem i z innych stron pomocy i tak b. asystent tut. stacyi doświadczalnej pan Dr. H. Weigmann, obecnie przełożony oddziału bakteryologicznego przy rolu. stacyi dośw. w Kielu opracował rozdziały: ~~[illegible]~~, piwo, wino i woda do picia; I. asystent tut. stacyi doświadczalnej pan Dr. E. Tricke opracował rozdziały: wapień, cement, mleko, oleje i tłuszcze, uszkodzenia przez dym, równie jak i większą część mikroskopowego badania itd.; pan Dr. W. Hisch, II. asystent przy tut. stacyi doświadczalnej opracował znowu rozdziały: chemiczne i fizyczne badanie gruntu, nawozu i moczu, kupne nawozy, przysposabianie roztworów, spis rzeczy itd.

Tylko przy tak licznej pomocy, za którą moim Współpracownikom

najserdeczniej dziękuję, udało mi się rozświetlić i przytoczyć w tem dziele najnowsze rozbiory chemiczne. Jeżeli zaś są tu i owdzie pewne braki — o wybaczenie ich naj-uprzejmiej upraszam — to przypisać je należy do pewnego stopnia bardzo obszernej, z dnia na dzień wzrastającej literaturze rzeczowej.

Uwzględniłem też o ile możności i przytoczyłem, o ile do mej wiadomości doszły ugody zawarte przez niemieckich naczelników rolnych stacyi doświadczalnych, odnoszące się do rozbioru gruntu, nawozów, pasz i nasion, co do kontroli targowej, jakoteż i ugody co do rozbioru mleka, masła, wina itd. Umowy zawarte w czasie druku niniejszego dzieła przez związek niem. rolnych stacyi doświadczalnych umieszczone są w uzupełnieniach przy końcu dzieła.

Wskazówki do oceniania badanego ciała dodane są przy końcu poszczególnych rozdziałów; mają one według mego przekonania ułatwić nawet rzeczoznawcy chemikowi znaczenie i zużytkowanie wyników rozbioru.

Mam przeto nadzieję, że to dzieło godne równie życzliwego przyjęcia, jakiem się cieszył poprzedni przewodnik wydany przez wielce zasłużonego i wysoko cenionego autora E. Wolff'a.

Monasber w W. Luby 1891.

Autor.

Słowo od tłomacza.

Niniejsze dzieło Dra J. König'a zapragnąłem przyswoić dla języka polskiego nietylko ze względu na imię i powagę samego Autora, lecz zarazem z powodu nader obfitego materyału w niem zawartego i treściwego opisu. Pragnę zaś, aby każdemu chcącemu korzystać z tego podręcznika przyniósł on odpowiednią wskazówkę i należytą korzyść.

Jan Wiesław Radwański

Spis rzeczy.

Badanie gruntu
A. Badanie gruntów mineralnych
Przedwstępne prace przy rozbiorze gruntu
Mechaniczny rozbiór gruntu
I. Rozgatunkowanie ziarnek za pomocą sita
II. Rozbiór za pomocą szlamowania
1. Przyrząd Kühna
2. Przyrząd Nöbel'a
3. Przyrząd Schöné'go
4. Pojedyncza metoda szlamowania
III. Oznaczenie składników gruntu
1. Oznaczenie hygroskopijnej czyli mechanicznie porft. wody
2. Oznaczenie chemicznie połączonej wody
3. Oznaczenie próchnicy
4. Oznaczenie węglanów ziem alkalicznych
a). Oznaczenie kwasu węglowego
b). Oznaczenie węglanów ziemnych przez wygrz. z azot. amon.
5. Oznaczenie gipsu
6. Oznaczenie rozkwaszonych krzemianów zasadowych
7. Oznaczenie gliny
8. Oznaczenie piasku

a). Oznaczenie całej ilości piasku
b). Petrograficzne oznaczenie grubszych cząstek składających mięszaninę piasku

IV. Rozbiór chemiczny

1. Traktowanie gruntu słabemi kwasami
   a. wodą zawierającą w rozp. kwas węglowy
   b. zgęszczonym kwasem solnym
   c. gorącym zgęsz. kwasem solnym

Badanie kwaśnych rozczynów

α. Oznaczenie rozpuszczonego kwasu krzemowego
β. Oznaczenie tlenku żelazowego, glinu i kwasu fosforowego
   1. Oznaczenie ogólnej ilości
   2. Oznaczenie tlenku żelazowego
   3. Oznaczenie kwasu fosforowego
γ. Oznaczenie manganezu
δ. Oznaczenie wapna
ε. Oznaczenie magnezyi
ζ. Oznaczenie kwasu siarkowego i alkaliów

2. Roztwarzanie w zgęsz. kw. siark. pozostałości nierozpuszczalnej w. gor. zgęsz. kwasie solnym
   a. Oznaczenie roztworzonego kwasu krzemowego
   α. Pośrednie oznaczenie
   β. Bezpośrednie oznaczenie
   b. Oznaczenie roztworzonych zasad

α. glinu (i tlenku żelazowego)
β. wapna i magnezyi
γ. alkaliów

3. Rozkwaszanie kwasem fluorowym reszty nierozpuszczalnej w kwasie siarkowym

4. Oznaczenie kwarcu

V. Oznaczenie przyswajalnych składników w gruncie

1. Oznaczenie próchnicy
2. Oznaczenie kwasu węglowego
3. Oznaczenie całej ilości azotu
   a. Według Kjeldahl'a
   b. Podług metody z wapnem sodowem
4. Oznaczenie amoniaku
5. Oznaczenie kwasu azotowego
   a. Podług metody Schlössing'a i Grandeau'a
   b. Według metody redukcyjnej Siewert'a
6. Oznaczenie chloru wz. soli kuchennej
7. Oznaczenie siarki
8. Oznaczenie tlenku żelazowego
9. Oznaczenie miedzi i cynku

VI. Oznaczenie fizycznych własności gruntu

1. Oznaczenie cięż. gat. gruntu
2. Oznaczenie bezwzględnego cz. objętościowego ciężaru gruntu
3. Oznaczenie pozornego ciężaru gatunkowego gruntu
4. Oznaczenie Dziurkowatości gruntu
5. Oznaczenie stopnia absorbcji względem $^{0}/_{0}$ wz. $^{0}/_{00}$ normalnych roztworów ważniejszych pożywek roślinnych.
6. Oznaczenie współczynnika absorbcji podług Knop'a
7. Oznaczenie siły gruntu co do zatrzymywania wody
   a. Próby w pracowni
   b. Próby w polu
8. Oznaczenie włoskowatości gruntu
9. Oznaczenie zdolności wyparowywania (wysychania)
10. Oznaczenie przepuszczalności gruntu
11. Oznaczenie zdolności gruntu do pochłaniania pary wodnej
12. Oznaczenie zdolności gruntu do pochłaniania tlenu z powietrza atmosferycznego
13. Oznaczenie przewietrzalności gruntu
   a. Badania w pracowni
   b. Doświadczenie na polu
14. Oznaczenie ilości ciepła absorbowanego przez grunt
16. Oznaczenie spójności i przyczepności gruntu

VII. Zestawienie wyników badania gruntu

VIII. Zasadnicze punkta do oceniania dobroci gruntu podług wyniku rozbioru

1. Zachowanie się gruntu względem amoniaku
2. Ilość i właściwość próchnicy zawartej w gruncie
3. Ilość węglanów ziem alkalicznych
4. Ilość azotu, kwasu fosforowego i wapna
5. Oznaczenie pożywek znajdujących się w roli w stanie zaabsorbowanym (Potas, wapno, magnezya.)
6. Zdolność gruntu do zatrzymywania wody
7. Włoskowatość gruntu
8. Oznaczenie organicznego ciała „matière noire"
9. Oznaczenie pożywek łatwych do przyswojenia zawartych w gruncie (urodzajności) z ilości pożywek znajdujących się w roślinach rosnących na tym samym gruncie
10. Szkodliwe składniki gruntu

B. Badanie gruntów borowinowych przez Dr. Br. Tacke'go

I. Branie próbki

II. Przygotowanie do rozbioru i badanie fizyczne

III. Badanie chemiczne

1. Oznaczenie suchej substancyi
2. Spopielenie
3. Oznaczenie pojedynczych składników

IV. Obrachowanie rozbioru i zużytkowanie obrachowanych wyników

do oceniania obrotu gruntu borowinowego

V. Badanie materyałów służących do nakrycia gruntu bo-
rowinowego przy zaprowadzeniu uprawy przez nakrywa-
nie według systemu Rimpau. („Uprawa przez robienie
grobel.")

a. Wykrycie jakościowe
α. Tlenek żelazawy w wodzie rozpuszczalny
β. Siarczek żelaza
b. Ilościowe oznaczenie ciał dla roślin szkodliwych

Badanie kamieni i produktów powstałych w skutek ich zwietrze-
nia

1. Rozkwaszanie węglanem sodowo-potasowym
2. Rozkwaszanie za pomocą kwasu fluorowego
3. Rozkwaszanie węglanem barowym albo wodnikiem barowym,
kwasem solnym itd.
4. Oznaczenie ilości kwarcu
5. Oznaczenie węglanów
6. Oznaczenie potęgi ziarki
7. Oznaczenie tlenku żelazawego
8. Oznaczenie skłonności do wietrzenia

Margiel i wapienie

1. Oznaczenie wody
2. Oznaczenie kwasu węglowego
3. Oznaczenie organicznych ciał

Stwierdzanie
1. Sposób niemiecki
2. Sposób francuski

Gliny
1. Kaolin czyli glinka porcelanowa
2. Gliny plastyczne

Wapno, cement

Wapno palone
1. Oznaczenie wody
2. Oznaczenie kwasu węglowego
3. Całkowity rozbiór
a. Kwas krzemowy i piasek
b. Glin (wz. Henek żelazowy)
4. Szybkie oznaczenie jakości

Cement czyli wapno wodne
1. Cementy puccolanistkie
2. Cementy romanistkie
3. Cement portlandzki
4. Cementy mięszane

Wydzieliny zwierzęce i nawóz stajenny

Wydzieliny zwierzęce w świeżym stanie
1. Mocz
1. Ciężar gatunkowy
2. Cała ilość suchej substancyi

3. Cała ilość azotu
4. Ilość ogólnotrwałych soli z. potasu
5. Gotowy amoniak
6. Chlor z. sól kuchenna
   a. Oznaczenie soli kuchennej
   b. Mocznik
   Przysposobienie rozczynów
7. Kwas hippurowy i kwas moczowy
8. Wolny i połączony kwas węglowy
9. Węgiel i wód
10. Wykrycie białka
11. Cukier
12. Kwas fosforowy
13. Kwas siarkowy
14. Siarka.

2. Kał

a. Ogólne badanie
b. Oznaczenie produktów powstałych skutkiem przemiany materyi

Nawóz stajenny

1. Branie próbki
2. Przerobienie próbki

A. Część ciekła
B. Część stała
A. Rozbiór wodnego wyciągu

1. Amoniak wolny
2. Amoniak połączony
3. Kwas azotowy
4. Cała ilość azotu
5. Gotowy kwas siarkowy
6. Popiół, kwas ~~węgla~~ węglowy, siarka, chlor, kwas fosforowy

B. Badanie części stałej
1. Woda
2. Popiół
3. Azot
4. Siarka
5. Części składowe popiołu

C. Obrachowanie wyników rozbioru na pierwotny nawóz
1. Cała zawartość wody
2. Inne części składowe

D. Grojówka

Środki ~~to~~ używane na podściółkę i do przechowywania nawozu.

I. Podściółka, słoma, torf itp.
1. Oznaczenie wody
2. Oznaczenie zdolności napawania się wodą
3. Oznaczenie azotu
4. Oznaczenie popiołu i piasku
5. Ocenienie podściółek

II Środki konserwujące nawóz

Sztuczne nawozy

Ogólne metody badania

A. Oznaczenie azotu

I. Cały azot

1. Metoda Will = Warrentrapp'a
2. Metoda Dumas'a
3. Oznaczenie azotu podług Kjeldahl'a

II. Azot zawarty w amoniaku

III. Azot zawarty w jakiejś

1. Oznaczenie ilości azotu z straty przez żarzenie
   a. z kwasem krzemowym
   b. według metody ~~Pee~~ Persoz'a
2. Przeliczanie kwasu azotowego na azot
3. Przeliczanie kwasu azotowego na amoniak
4. Oznaczenie kwasu azotowego według metody Jodlbauer'a i O. Foerster'a
5. Oznaczenie kwasu azotowego za pomocą nitrometru

B. Oznaczenie kwasu fosforowego

1. Kwas fosforowy rozpuszczalny w wodzie
   a. Oznaczenie za pomocą miareczkowania
2. Nierozpuszczalny kwas fosforowy
   a. Metoda molybdenowa
   b. Metoda z cytrynianem
3. Kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie
4. Oznaczenie kwasu fosforowego połączonego z tlenkiem żelaza.

wym i glinem

C. Oznaczenie potasu

Szczegółowe przepisy co do badania pojedynczych nawozów

A. Branie próbek i opakowanie

B. Przysposobienie próbek w pracowni

C. Badanie pojedynczych nawozów

I. Mąka z krwi, mąka z skór, wełna, pył wełniany, włosy, mąka z rogu, nawóz mięsny, guano rybie

1. Azot
2. Kwas fosforowy
3. Popiół, piasek i wilgoć

II. Mąka z kości

1. Azot
2. Popiół, piasek i kwas fosforowy
3. Wilgoć
4. Ciała skórzaste i rogowate
5. Miałkość
6. Co to jest mąka z kości?

III. Guano peruwiańskie

a. Guano surowe

1. Cały azot
2. Azot zawarty w amoniaku
3. Azot zawarty w kwasie azotowym
4. Kwas fosforowy

α. rozpuszczalny w wodzie
β. nierozpuszczalny
5. Potas
6. Kwas szczawiowy
a. rozpuszczalny
b. Cały kwas szczawiowy
7. Wilgoć
8. Popiół, piasek i prawdziwość
a. Badanie na kwas mocowy
b. Oznaczenie potasu
c. Oznaczenie kwasu szczawiowego
b. Rozłożone guano peruwiańskie
1. Azot
2. Rozpuszczalny kwas fosforowy
3. Potas i inne części składowe
IV. Guano z Baker, z Malden, z Mejillones
1. azot
2. Kwas fosforowy
3. Popiół, piasek i wilgoć
V. Kości palone, popiół z kości itp.
1. Kwas fosforowy
2. Wilgoć
3. Kwas węglowy i tlenek wapniowy
4. Kwas siarkowy i Kwas solny
VI. Mineralne fosfaty

a. Żużle Thomas'a
1. kwas fosforowy
α. zapomocą kwasu siarkowego
β. zapomocą kwasu solnego
2. kwas krzemowy, manganez, żelazo, wapno, magnezya, kwas węglowy, siarka.
3. ciężar gatunkowy
4. Stopień rozpuszczalności kwasu fosforowego
5. Stopień sproszkowania mąki
b. Fosforyty, apatyty, koprolity itp.
1. kwas fosforowy
2. kwas węglowy
3. Wilgoć
c. Stężone fosforany
1. Cały kwas fosforowy
2. kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie
3. kwas fosforowy połączony z tlenkiem żelazowym i z glinem
4. Oznaczenie ilości arsenu w stężeniu używanym do wypasania
a. Dowód jakościowy
b. Ilościowe oznaczenie

VII. Superfosfaty
1. azot
2. kwas fosforowy w wodzie rozpuszczalny
3. kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie
4. Cały kwas fosforowy

VIII. Saletra

a. Saletra chilijska (saletra sodowa)

1. Azot
2. Wilgoć
3. Piasek i ciała organiczne
4. Kwas siarkowy
5. Chlor
6. Wapno i magnezya
7. Soda

b. Saletra potasowa

IX. Sól amonowa; siarkan amonowy

1. Azot
2. Wilgoć
3. Jakościowe wykrycie połączeń siarkowych (rodanków)

X. Superfosfatgips, ~~fos~~ fosfatgips i gips

1. Rozpuszczalny kwas fosforowy
2. Nierozpuszczalny kwas fosforowy
3. Kwas siarkowy, wapno, magnezya
4. Piasek i części nierozpuszczalne
5. Wilgoć

XI. Sole potasowe (sól kuchenna i bydlęca)

1. Wilgoć
2. Alkalia (potas i soda)
3. Kwas siarkowy
4. Chlor

5. Pozostałość nierozpuszczalna w kwasie
6. Wapno, magnezya

XII. Mięszaniny nawozowe
1. azot
2. Kwas fosforowy
3. Potas
4. Wilgoć

Obrachowanie wartości nawozów

Przepisy do kontroli nawozów

Popiół roślinny

Popiół z roślin, z ciał zwierzęcych i z materyału opałowego.

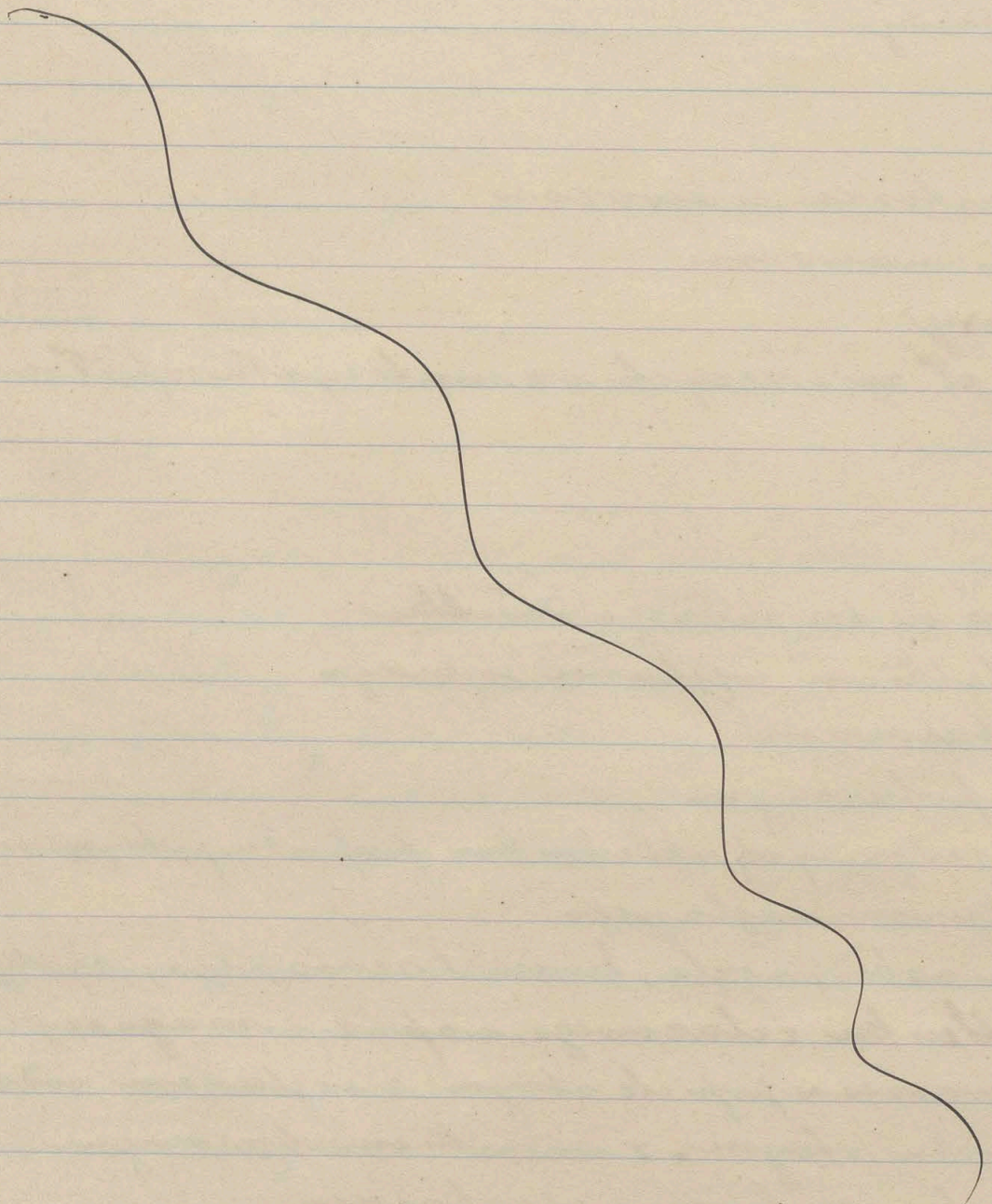
I. Popiół z roślin
1. Przysposobienie
2. Spalanie
a. Ciała same przez się bez żadnego dodatku
b. Spalanie z dodatkiem węglanu sodowego
c. Z wodnikiem barowym
d. Z wodnikiem potasowym
3. Oznaczenie pojedynczych składników popiołu (otrzym. bez dodatku)
a). Oznaczenie kwasu węglowego
b). Oznaczenie piasku, węgla, kwasu krzemowego; czysty popiół
c). Oznaczenie tlenku żelazowego, wapna i magnezyi
4. Oznaczenie kwasów w popiele otrzym. z węglanem sodowym
5. Badanie popiołu otrzym. z wodnikiem barowym
6. Oznaczenie gotowego kwasu siarkowego

II. Popiół z substancyj zwierzęcych

III. Popiół z materyałów opałowych

1. Popiół z drzewa

2. Popiół z torfu, z węgli brunatnych



Pasza

Badanie paszy i pokarmów

a Ogólne sposoby badania

1. Oznaczenie wody względnie suchéj substancyi
2. Oznaczenie azotowych substancyi
   a) oznaczenie surowéj proteiny
   b) Rozdzielanie połączeń azotowych
      α) Oznaczenie azotu z białka według Stutzer'a
      β) Rozdzielenie niebiałkowatych N= połączeń.
   c) oznaczenie strawnéj azotowéj substancyi względnie niestrawnéj nukleiny
      α) z sztucznym sokiem żołądkowym
      β). z alkalicznym sokiem pankreatynowym
3. Oznaczenie tłuszczu.
   a) oznaczenie surowego tłuszczu (względnie wyciągu eterowego)
   b) d° stopnia zjełczenia tłuszczu w paszy
4. Ciała rozpuszczalne w wodzie względnie bezazotowe ciała wyciągowe (czyli wodniki węgla)
   a) oznaczenie suchej substancyi, wyciągu i popiołu.
   b) rozpuszczalne połączenia azotowe
   c) oznaczenie rozpuszczalnych wodników węgla
      α) oznaczenie cukru gronowego (inwertowego, maltozy)

β) oznaczenie cukru trzcinowego
γ) oznaczenie dekstryny (względnie gumy)
5. Oznaczenie skrobi.
6. Oznaczenie strawnych wodników węgla
a) przy użyciu rozczynu ptyaliny (śliny)
b) " " diastazy otrzymanej z słodu
c) rozczynu pepsyny i pankreatyny
7. Oznaczenie włókien drzewnych.
8. Oznaczenie popiołu
9. Badanie paszy co do jej jakości
B. Badanie paszy w szczególności
I. Pasza zielona i surowa
1. Branie próbki
2. Oznaczenie wody (i rozdrobnienia)
3. Oznaczenie pojedynczych części składowych.
II. Pasza kiszona, pasza prasowana, ostrużyny, krajanka
1. Oznaczenie całej ilości azotu
2. Oznaczenie wolnych kwasów
3. Oznaczenie tłuszczu
III. Wywary, wytłoczyny ziemniaczane, melasa, słodziny, wytłoczyny z winogron itd.

1. Oznaczenie wody
2. Oznaczenie azotu
3. Oznaczenie tłuszczu
4. Wolne kwasy
5. Cukier i sekstryna
6. Włókna drzewne
7. Popiół
8. Wyciąg
9. Glycerina

IV. Rośliny korzeniowe, ziemniaki i buraki
1. Branie próbki
2. Oznaczenie wody
3. Inne składniki
4. Ciężar gatunkowy

V. Nasiona oleiste
1. Tłuszcz
2. Zjełczałość
3. Włókna drzewne, strobila i ciała we wodzie rozpuszczalne
4. Oznaczenie ~~tłuszczu~~ olejku gorczycznego w nasionach roślin krzyżowych (Cruciferae)

VI. Ziarna i mąka ze zbóż i z roślin strączkowych
1. Oznaczenie zdatności mąki do pieczenia
2. Wykrycie naoliwienia pszenicy
3. Oznaczenie ilości alkaloidu (ciała trującego) w Łubinie

VII. Makuchy, otręby i inne przemysłowe odpadki

C. Badanie pasży zapomocą mikroskopu
Zboże i inne podobne pasze obfitujące w skrobię
Żyto
Pszenica
Jęczmień
owies
Ryż
Kukurydza
Tatarka
Mąka ziemniaczana
Nasiona roślin strączkowych
Groch
Bób
Soczewica
Żółty Łubin
Zaprawka zrostka
Pozostałości po fabrykacji oleju
Len
Rzepak letni i zimowy
Rzepak zimowy
Rzepak letni
Kapusta ogrodowa
Oraca podziemna
Bawełna
Lnowa

Olejowiec ~~gwi~~ gwinejski
Kokos
Słonecznik
Mak
Konopie
Olejarka
Maziczka
Lnicznik
Dwuguz
Rącznik
Chwasty
Gorczyca polna
Pszonak rolowy
Biała gorczyca
Czarna gorczyca
Kąkól
Babka
Szczaw
Rdest powojowy
Rdest lancetowaty
Tasznik właściwy
Tobolki polne
Pieprzyca siewna
Pszeniec polny
Sporek rolowy

Trociny
Mąka mięsna
Grzybki szkodliwe w paszach
Zaraza ziemniaczana
Śniecie
Rdza zbożowa
Mączniak
Sporysz
Pleśnie
Bakterye
Zwierzęce pasożyty w paszy

D. Obrachowanie pieniężnej wartości paszy i zarazem obniżania się jej wartości, jeżeli zawiera mniejszą ilość ciał pożywnych

Mleko i przetwory z mleka

Badanie całego mleka

Metody pospieszne

1. Mleczna waga Quevenne-Müller'a
2. Śmietankomierz Chevalier'a
3. ~~Laktobyt~~ Laktobutyrometr Marchand'a
4. Sposób oznaczania tłuszczu zapomocą areometru według Fr. Soxhlet'a
5. Laktokryt
6. Optyczne przyrządy do badania mleka

Chemiczne badanie mleka

1. Oznaczenie ciężaru zaburkowego
   a) zapomocą piknometru
   b) zapomocą westfalskiej wagi
2. Oznaczenie suchej substancyi wz. wody
3. Oznaczenie tłuszczu zapomocą wagi
4. Obrachowanie ilości tłuszczu wz. ilości suchej substancyi
5. Oznaczenie całego azotu
6. Oznaczenie serwika, białka i laktoproteiny
7. Oznaczenie cukru mlekowego
8. Popiół lub sole

Wowodnienie dodatku wody przez rozbiór serwatki

Oznaczenie kwasu azotowego w mleku

Oznaczenie ilości kwasu w mleku

Oznaczenie twardości mleka

Obrachowanie dodatku wody i stopnia odśmietanowania

1. W razie dodatku samej tylko wody
2. Jeżeli mleko zostało częściowo odśmietanowane i wodą rozcieńczone

Wowodnienie środków konserwujących

   a) Kwas salicylowy
   b) Kwas benzoinowy
   c) Kwas borowy wz. boraks
   d) Soda
   e Odróżnienie świeżego od przegotowanego mleka

Białko w mleku

Przepisy dla handlujących mlekiem

Przepisy dotyczące brania próbek i kontroli mleka

Odśmietankowane mleko, śmietanka, maślanka, serwatka

Mleko zgęszczone

1. Oznaczenie wody wz. suchej substancyi
2. Oznaczenie tłuszczu
3. Oznaczenie ciał proteinowych
4. Oznaczenie cukru mlekowego
5. Oznaczenie cukru trzcinowego
6. Oznaczenie popiołu

Ser

1. Woda
2. Sernik wz. substancya azotowa
3. Tłuszcz
4. Cukier mlekowy
5. Sole
6. Wykrycie obcych przymieszek wz. zafałszowań i nienormalnych składników

a). Barwik
b). Sól kuchenna i inne mineralne składniki
c). Mąka wz. tarte ziemniaki
d). Obce tłuszcze
e). Części składowe z moczu
f. Trucizna serowa

7. Błędy w serze

Badanie podpuszczki: esencji wz. proszku

Masło

I. ogólny rozbiór masła

1. Oznaczenie wody
2. Tłuszcz
3. Serwik i cukier mlekowy
4. Sole

II. Dochodzenie czystości masła

1. Punkty topliwości i punkty krzepnięcia tłuszczu i kwasów tłuszczowych
2. Oznaczenie ciężaru gat. tłuszczu
3. Optyczne zachowanie się masła
4. Oznaczenie nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych według Hehner'a
5. Oznaczenie lotnych kwasów tłuszczowych podług Reichert-Meissl-Wollny'ego
6. Oznaczenie wartości zmydlenia według Köttstorffer'a
7. Skombinowane doświadczenie Reichert'a i Köttstorffer'a
8. Oznaczenie liczby jodowej podług Hübl'a
9. Metoda szlamowania według A. Mayer'a
10. Inne metody
11. Oznaczenie wolnych kwasów tłuszczowych wz. stopnia zjełczenia masła
12. Wykazanie obcych barwników w maśle

13. Udowodnienie środków konserwujących
14. Udowodnienie domieszki mąki zbożowej, papki ziemniaczanej itp.

Oleje, tłuszcze, smary i wosk pszczelny

A. Oleje i tłuszcze

I. Fizyczne metody badania
1. Ciężar gatunkowy
2. Punkt topliwości i krzepnięcia
3. Polaryzacya tłuszczów
4. Badanie spektroskopowe
5. Wykładniki załamania niektórych olei
6. Włoskowatość olei

II. Chemiczne sposoby badania
1. Woda
2. Ciała zanieczyszczające oleje i tłuszcze
3. Rozróżnianie pojedynczych tłuszczów i olei
4. Oznaczenie liczby jodowej według Hübl'a
5. Oznaczenie ilości ciekłych i stałych kwasów
6. Liczba acetylowa
7. Oznaczenie ilości glycerynу
8. Oznaczenie wolnych kwasów tłuszczowych i obojętnego tłuszczu

III. Zachowanie się tłuszczów względem niektórych odczynników
1. Odróżnianie olei wysychających od olei niewysychających
2. Charakterystyczne reakcye niektórych tłuszczów

IV. Oznaczenie ciał rozpuszczalnych w tłuszczu, które nie zmydlają się z ługiem potasowym

1. Ciała lotne
2. Składniki nieulegające zmydleniu
3. Wróżnienie oleju mineralnego, smołowcowego i żywicowego
4. Rozróżnienie stałych niezmydlających się składników
5. Wykrycie kolofonii w tłuszczu

B. Smary

Badanie smarów

C. Wosk pszczeli

1. Oznaczenie ciężaru gatunkowego
2. Oznaczenie punktu topliwości
3. Wykrycie ciał mineralnych i skrobi
4. Oznaczenie wolnego kwasu i liczby zmydlenia

Cukier trzcinowy i produkty cukrowniane

1. Buraki cukrowe
   1. Badanie soku
      a). Ciężar gatunkowy
      b). Oznaczenie cukru trzcinowego zapomocą polaryzacji
   2. Badanie buraka
   3. Oznaczenie ciał obcych tj. ciał nierozpuszczonych cukrem (wody) i ilo, razu czystości
   4. Bezpośrednie oznaczenie cukru w buraku cukrowym podług metody wyciskowej
   5. Oznaczenie cukru zapomocą wagi
   6. Oznaczenie cukru inwertowego obok cukru trzcinowego
   7. Oznaczenie ilości miazgi wz. ilości soku

II. Sok cieńki, sok gęsty, syrupy, melasa, cukier surowy, woda wysłodzinowa i ług odpadkowy

1. Oznaczenie cukru
2. Oznaczenie cukru trzcinowego obok cukru inwertowego
3. Oznaczenie rafinozy
4. Oznaczenie wody
5. Oznaczenie popiołu
6. Oznaczenie barwy
7. Oznaczenie czystości wz. wydajności

III. Wapno połączone z melasą, cukrzan wapna, cukrzan strontu

1. Oznaczenie cięż. gat.
2. Oznaczenie cukru
3. Oznaczenie wapna
4. Oznaczenie czystości

IV. Szlam osiadowy, szlam wytłoczynowy

V. Wyługowane krajanki, wyciski itd.

VI. Węgiel z wywarów i ług (jako nawóz itp.)

a). Węgiel z wywarów
b). Ług

VII. Środki pomocnicze

a). Węgiel z kości
b). Gaz do wysycania

VIII. Cukier trzcinowy

Cukier ziemniaczany i syrup ziemniaczany

1. Woda

2. Cukier ~~grono~~ gronowy i Sekstryna
3. Oznaczenie ciał ulegających fermentacyi
4. Popiół
5. Ciała we wodzie nierozpuszczalne

Barwik cukrowy wz. cukier palony.

Galarethi owocowe, galarethi z marchwi i słodowe (maltoza)

1. Woda
2. Zbadanie optycznego zachowania się
3. Oznaczenie rodzajów cukru
4. Oznaczenie kwasu
5. Oznaczenie azotu
6. Oznaczenie ciał mineralnych

Miód pszczelny

1. Woda
2. Ciep. gatunkowy
3. Optyczne zachowanie się
4. Cukier inwertowy i cukier trzcinowy
5. Dekstroza i lewuloza
6. Oznaczenie galliziny w miodzie
7. Azot
8. Kwas
9. Pyłek kwiatowy i wosk
10. Popiół
11. Zafałszowania

α) Metoda fermentacyjna

β) Niezupełna redukcya roztworu Fehling'a i oznaczenie pozostałej dekstryny
γ) Rozkład lewulozy
δ) Zastósowanie dialyzy

Wyskok i przetwory wyskokowe

a. Ciała w surowym stanie
I. Woda
II. Skrobiowate ciała w stanie surowym
1. Ziemniaki
2. Rodzaje zbóż
III. Cukrowate ciała w stanie surowym
IV Słód
V. Drożdże
VI. Badanie słodkiego zacieru
~~1. Badanie jakościowe~~
a). Badanie jakościowe
1. Wykrycie przebiegu tworzenia się cukru
2. Wykrycie nierozłworzonej skrobi
b). Badanie ilościowe
1. Oznaczenie nierozłworzonej skrobi
2. Oznaczenie stopni sacharometru, maltozy i dekstryny
α). Oznaczenie stopni sacharometru
β). Oznaczenie maltozy
γ). Oznaczenie dekstryny
3. Obrachowanie ilorazu czystości

4. Obwarzanie objętości

VII. Badanie przefermentowanego zacieru
1. Diastaza
2. Maltoza
3. Dekstryna
4. Oznaczenie zapomocą sacharometru; oznaczenie stopnia przefermentowania
5. Oznaczenie kwasu
6. Oznaczenie wyskoku w przefermentowanym zacierze
a). przez przekroplenie
b). bezpośrednio

VIII. Badanie wywaru

IX. Wskazówki do oceniania ruchu gorzelni

Wyskok, wódka i likiery
1. Oznaczenie sier. zat.
2. Oznaczenie alkoholu cz. wyskoku bezwodnego
3. Oznaczenie niedogonu
4. Środki używane do zdenaturowania wyskoku
5. Badanie na aldehyd
6. Badanie na furfurol
7. Oznaczenie kwasów
8. Oznaczenie wyciągu z soli mineralnych
9. Oznaczenie cukru i wyciągu roślinnego
10. Oznaczenie olejków lotnych
11. Oznaczenie wonnych esencyj

12. Oznaczenie rodzaju cierów
13. Oznaczenie barwników
14. Wykrycie ciał gorzkich
15. Wykrycie metali
16. Odróżnienie różnych rodzajów wódki

Ocet

1. Oznaczenie ilości kwasu
2. Ciężar gatunkowy
3. Wyciąg i ciała mineralne
4. Alkohol i wyskok
5. Metale
6. Wolne kwasy mineralne
7. Obce wolne kwasy organiczne
8. Obce ciała roślinne
9. Odróżnienie różnych gatunków octu

Piwo i ciała do wyrobu jego służące w stanie surowym

I. Woda
II. Jęczmień
III. Słód

1. Branie próbki
2. Oznaczenie higroskopijnej wody
3. Oznaczenie wyciągu
4. Oznaczenie maltozy
5. Oznaczenie kwasu
6. Przekrój

8. Oznaczenie siły diastazy

IX. Chmiel
1. Woda
2. Popiół
3. Garbnik
4. Wyciąg wyskokowy
5. Żywica
6. Mączka (lupulina)
7. Sposób wykrycia nasiarkowania
8. Oszacowanie chmielu

X. Brzeczka
1. Ilość wyciągu
2. Maltoza
3. Dekstryna
4. Substancya azotowa
5. Kwas
6. Popiół
7. Moc barwy

XI. Drożdże
1. Pożywka melozy do odróżnienia drożdży
2. Przefermentowanie melozy
3. Czysta hodowla drożdży
4. Badanie siły fermentacyjnej u drożdżach

XII. Piwo
1. Ciężar gatunkowy

2. Oznaczenie wyskoku i wyciągu
3. Oznaczenie cukru
4. Oznaczenie dekstryny
5. Oznaczenie azotu
6. Oznaczenie kwasu
7. Oznaczenie glycerynu
8. Oznaczenie popiołu
9. Wykrycie kwasu siarkowego wz. kwaśnego siarczynu wa-
~~pnio~~ pniowego
10. Oznaczenie kwasu węglowego
11. Oznaczenie mocy barwy
12. Oznaczenie dojrzałości
13. Wykrycie sacharyny
14. Wykrycie ciał gorzkich i alkaloidów
15. Wykrycie kwasu salicylowego
16. Zmętnienia w piwie
17. Zasadnicze punkty przy ocenianiu piwa

Wino i ciała w surowym stanie do jego wyrobu służące

I. Winogrona, owoce, jagody*

II. Moszcz

1. Oznaczenie cukru
2. Oznaczenie kwasu

Wino

1. Ciężar gatunkowy
2. Wyskok

3. Wyciąg
4. Glycerina
5. Wolny kwas. Całe ilości kwasu
6. Lotne kwasy
7. Wykrycie wolnego kwasu winowego
8. Cukier
9. Polaryzacya
10. Ciała mineralne (= popiół)
11. Kwas fosforowy
12. Kwas siarkowy
13. Chlor
14. Barwniki
15. Kwas salicylowy
16. Sacharyna
17. Ocenienie
18. Wpływ chorób na skład wina

Winnik owocny i środze winne

Woda

2. Badanie wody do picia

Badanie wstępne

I. Chemiczne badanie

1. Pozostałość po wyparowaniu i strata przez żarzenie
2. Oznaczenie ciał utleniających się (subst. organicznej)
3. Oznaczenie kwasu azotowego

a) jakościowo

b). ilościowo
4. Oznaczenie kwasu azotawego
a). Jakościowe wykrycie
b). Ilościowe oznaczenie
5. Wykrycie amoniaku
6. Oznaczenie chloru
7. Oznaczenie kwasu siarkowego
8. Oznaczenie żelaza, glinu, wapna i magnezyi
9. Oznaczenie wapna
10. Oznaczenie twardości
11. Oznaczenie całego kwasu węglowego
13. Oznaczenie tlenu rozpuszczonego we wodzie
II. Mikroskopowe i bakteryologiczne badanie
a). Badanie mikroskopowe
b). Badanie bakteryologiczne
Wskazówki do ocenienia wody
B. Badanie brudnych czyli zużytych wód
Branie próbki
Badanie wstępne
Chemiczny rozbiór
1. Oznaczenie rozpuszczonych i w zawieszeniu będących ciał organicznych jakoteż i ciał nieorganicznych
2. Alkaliczność
3. Spotrzebowana ilość kameleonu czyli wysokość utlenienia
4. Utlenienie organ. połącz. węgla kw. chromowym według Degeneré

5. Kwas siarkowodorowy
6. amoniak
7. Zawiesiony i rozpuszczony organ. potęg. azot i amoniak
8. Kwas azotowy
9. Kwas azotawy
10. Potężenia białkowate, cukier, skrobia i t.p.
11. Chlor
12. Inne ciała mineralne
13. Próba fermentacyjna or. trwałości wody

Mikroskopowe i bakteryologiczne badanie wód zwykłych

C. Zanieczyszczenie wód, ich szkodliwość i wykrycie

a). Szkodliwość dla gorączki tyf
b). Szkodliwość dla chorób bydła
c). Szkodliwość dla ścieków przemysłowych
d). Szkodliwość dla gruntu
e) Szkodliwość dla roślin
f.) Szkodliwość dla wody gruntowej i atmosferycznej

Uszkodzenie roślinności przez dym i pył

I. Wykrycie uszkodzeń zrządzonych przez gazowe i kwaśne składniki dymu
a. Badanie wstępne i oglądanie
B. Branie próbki
c. Chemiczny rozbiór próbek roślinnych
D. Badanie gruntu
II. Badanie dymu i ~~materyału~~ materyału opałowego

1. Badanie dymów
2. oznaczenie siarki w materyale opałowym

III. Wykrycie uszkodzeń przez pył

Badanie wełny

1. Branie próbki ze zwierzęcia
2. Przysposobienie przeciętnej próbki do rozbioru
3. Wilgoć
4. Tłuszcz (rozp. w eterze)
5. Pot (rozp. we wodzie)
6. W wyskoku rozpuszczalne i trudno rozpuszczalne mydła
7. Czyste włókna wełniane i brud

Badanie nasion

I. Branie i ilość nadesłanej próbki
II. Przysposobienie ściślejszej próbki pośredniej
III. Oznaczenie tożsamości
IV. Dochodzenie czystości
V. Oznaczenie zdolności kiełkowania
VI. Oznaczenie wydajności
VII. Inne oznaczenia
VIII. Szerokość
IX. Protokół rozbioru

Dodatki i uzupełnienia

1. Rozbiór gruntu: branie próbki
2. Mechaniczny rozbiór gruntu
3. Chemiczny rozbior gruntu

Badanie sztucznych nawozów

d. Przygotowanie próbki w pracowni

B. Badanie nawozów zawierających kwas fosforowy

C. Badanie nawozów zawierających azot

Oznaczenie

1. Oznaczenie kwasu fosforowego według metody molybdenowej
2. Oznaczenie kwasu azotowego według metody redukcyjnej
3. Wykrycie zafosforowań w fosfatowej mące Thomasa

Badanie paszy

I. Branie próbki

II. Oznaczenie tłuszczu i ~~tł~~ stopnia zjełczenia tłuszczu

Przygotowanie odczynników

1. Normalny kwas siarkowy wz. norm. kwas solny
2. Normalny ług
   a). Ług sodowy
   b). Ług potasowy
3. Roztwór lakmusowy
4. Roztwór kochenilowy
5. Fenolftaleina
6. Kwas rozolowy
7. Roztwór uranowy
8. Roztwór octanu amonowego wz. octanu sodowego
9. Roztwór molybdenowy
10. Zgęszcz. roztwór azotanu amonowego
11. Roz. roztwór molybdenowy

12. Rozć. roztwór azotanu amonowego
13. Rozczyn kwasu cytrynowego
14. Mięszanka magnezyowa
15. Ciecz amoniakalna
16. Przysposobienie trwałego wodnika miedziowego według Stützer'a
17. Przysposobienie cieczy trawiącej według Stutzer'a
    a). Sok żołądkowy
    b). Rozczyn pankreatyny
18. Przysposobienie rozczynu Fehling'a według Soxhlet'a
19. Rozczyn rtęciowy Sachse'go do strącania wszelkiego rodzaju cukrów
20. Rozczyn rtęciowy podług Knap'a do strącania cukrów
21. Otrzymanie diastazy
22. 1/100 norm. rozczyn kameleonu i 1/100 norm. rozczyn kwasu szczawiowego do oznaczania organicznych substancyj we wodzie
23. Rozczyn fosforo-wolframianu sodowego
24. Klejek skrobi z jodkiem cynkowym i zwykły klejek skrobiowy
    a). Klejek skrobiowy z jodkiem ~~cy~~ cynkowym
    b). Zwykły klejek skrobiowy
25. Odczynnik Nessler'a
26. Rozczyn mydła do oznaczania twardości wody
27. Kwas siarkowy rozcieńczony

28. Ług potasowy i ług sodowy
29. Mleko wapienne i woda wapienna
30. Woda królewska
31. Roztwór węglanu sodowego
32. Roztwór węglanu amonowego
33. Roztwór chlorku amonowego
34. Roztwór azotanu amonowego
35. Roztwór chlorku baryowego
36. Octan ołowiowy
37. Roztwór azotanu srebrowego
38. Roztwór fosforanu sodowego
39. Roztwór chlorku platynowego
40. Roztwór żelazicyanku potasowego czerwonego
41. Roztwór żółtego żelazicyanku potasowego
42. Roztwór chlorku wapniowego
43. Roztwór siarczanku potasowego
44. Roztwór chlorku żelazowego
45. Roztwór octanu ołowiowego
46. Roztwór octanu sodowego
47. Obojętny cytrynian amonowy
48. Roztwór difenyloaminy
49. Roztwór metafenylenodiaminy
50. Roztwór indyjtu
51. Odczynnik Millon'a

Ciecze odczynnikowe Bloch mann'a

Przerobienie oraz ów zawierających platynę
" " " srebro
" " " ur
" " " molybden

Tablice
Tablica chromolitografowana

Badanie gruntu.

Górny czyli zewnętrzny, ~~„Gruntem" w ogólności nazywamy powierzchowny~~, pulchny pokład (warstwę) ziemi o ile głęboko tenże (zdolnym jest) do pośredniczenia w odżywianiu roślin, nazywamy w ogólności „gruntem". Grunta ważne dla gospodarstwa rolnego rozdzielić można na dwa główne działy: na grunta mineralne i na grunta b-o-r-o-w-i-n-o-w-e, a to według tego czy przeważają w nich składniki mineralne czy też organiczne.

Obydwa te rodzaje gruntów opiszemy z osobna, z tego powodu ~~bo nie tylko~~ że różnią się one między sobą nietylko bardzo co do sposobu swego powstania, swych właściwości i odmiennej uprawy, lecz wymagają także odmiennych sposobów badania, aby można było wykazać ich własności dla uprawy.

A. Badanie gruntów mineralnych.

Ten dział gruntów rozpada się również na dwie główne grupy, mianowicie na grunta p-i-e-r-w-o-t-n-e tj: takie, które powstały na temże samem miejscu przez zwietrzenie skał przyległych, i na grunta p-o-c-h-o-d-n-e albo napływowe (naniesione, osiadłe), które przeniesionemi zostały w ciekłym lub stałym stanie z miejsca pierwotnego powstania, przez wiatr albo też przez wodę.

Odnośnie do ilości głównych składników (piasku, gliny, wapna i próchnicy) grunta napływowe rozpadają się znowu na różne klasy, i tak rozróżniamy 1. grunta gliniaste, 2. glinkowate, 3. wapienne, albo marglowe, 4. piaszczyste (włącznie żwirowate), 5. gruzowate (grubożwirowate ~~rumowiska~~, grunta szutrowate, dziarnowate albo ~~gruzowate~~ (spłukaliska), 6. próchnicowate.

M. Tesca podaje następujące cechy w celu odróżnienia pięciu typów grun-

tów napływowych:

I.

I. Grunta gliniaste: grunta ścisłe albo chude (piaszczyste), zawierające wapno i margiel (gliniasto-marglowe), albo wolne od niego, oraz wielkie lub małe ilości próchnicy.

II. Grunta glinkowate: grunta równo (i drobno) albo nierówno ziarniste (zwykła glinka), lössowate, bogate w wapno i marglowate albo niezawierające wapna (glinkowato-względnie lössowato-marglowe), zasobne albo ubogie w próchnicę.

III. Grunta wapienne: właściwe grunta wapienne albo marglowe (zawierające glinę, wapno i margiel).

IV. Grunta piaszczyste (włącznie żwirowate): grunta żwirowate, grubo albo średnioziarnisty lub drobny piasek, zasobne albo ubogie w środki pożywne, bogate w wapno albo bez wapna, wolne albo ubogie w próchnicę.

piaszczysta glina albo glinkowaty piasek; zasobne w wapno i marglowate, albo wolne od wapna, bogate albo ubogie w próchnicę.

V. Grunta gruzowate: właściwe grunta dziarnowate albo grunta glinkowato dziarnowate.

W każdym gruncie uprawnym odróżniamy jeszcze w-a-r-s-t-w-ę g-ó-r-n-ą i ~~s-po~~ s-p-o-d-n-i-ą (podglebie).

G-ó-r-n-a jest warstwą orną, w niej przeważnie żyją korzenie roślin, jest często pługiem przewracana i wyszczególnia się tem, że zawiera próchnicę pochodzącą z butwiejących resztek roślinnych lub z zwierzęcego nawozu; p-o-d-g-l-e-b-i-e zaś, są to warstwy niżej leżące i od warstwy rodzajnej odróżniają się barwą zazwyczaj jaśniejszą.

Badanie gruntu ma trzy główne zadania:

1. w-y-k-r-y-c-i-e s-k-ł-a-d-n-i-k-ó-w g-r-u-n-t-u (piasku, gliny, próchnicy, wapnia itp.) za pomocą m-e-c-h-a-n-i-c-z-n-e-g-o i chemicznego rozbioru gruntu;

2. w-y-k-r-y-c-i-e c-i-a-ł bez-d-a-c-y-c-h p-o-w-i-e-r-z-c-h-n-i-o-w-y-m za pomocą c-h-e-m-i-c-z-n-e-g-o rozbioru;

3. w-y-k-r-y-c-i-e f-i-z-y-c-z-n-y-c-h własności przez oznaczenie współczynnika absorbcyi, siły natrzymywania wody, zdolności przewodnictwa ciepła itd.

Próc tych metod badania, przynoszących dotychczas tylko dla gospodarstwa rolnego, ważnem jest jeszcze g-e-o-g-n-o-s-t-y-c-z-n-e badanie gruntu, którego zadaniem jest wyśledzenie petrograficznego składu, stosunku gruntu do macierzystej skały, przebiegu wietrzenia itd.

Wyniki podobnego badania (bywają zazwyczaj) przedstawiane obrazowo (kartograficznie).

Tu musimy się ograniczyć tylko do krótkiego opisu najpierwszych metod badania; kartograficzne przedstawienia znaleźć można w następujących dziełach:

H. Orth, Rüdersdorf und Umgegend, auf geognostischer Grundlage agronomisch bearbeitet. Verlag der Neumannschen Kartenhandlung 1877.

G. Berendt, die Umgegend von Berlin, in mehreren Heften, in demselben Verlage.

M. Fesca, die agron. Bodenuntersuchung und Kartierung auf naturwissenschaftlicher Grundlage. Berlin 1880.

Derselbe, Beiträge zur agron. Bodenuntersuchung und Kartierung Berlin 1882.

Jako przykład kartograficznego sposobu przedstawienia warstw gruntu posłużyć mogą trzy typowe przekroje gruntów podług H. O-r-t-h'a:

Glinkowaty piasek,	glinkowaty piasek,	piasek.
glinka (diluwialna),	glinka (piaszczysta),	glinka
część zwietrzała,	margiel (piaszczysty),	glinka z marglem.
wapień muszlowy.	piasek (diluwialny).	

W. O. rozciągłość warstw.

12–20 °N. spadek warstw.

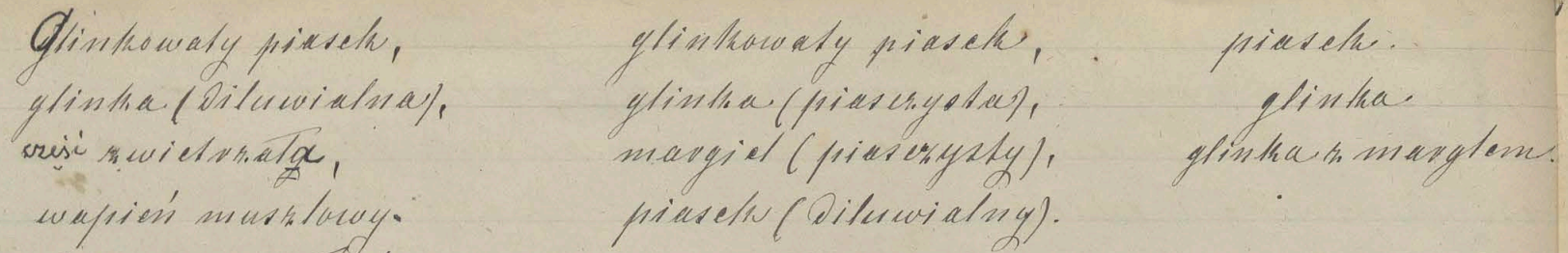


Fig 1. Typowe przekroje gruntów.

Równocześnie zrobić można barwną kartę dla odnośnej okolicy i oznaczyć

p = piasek gp = glinkowaty piasek m = margiel

g = glinka pg = piaszczysta glinka itd.,

i przytem grubość pojedyńczych warstw podać w decymetrach.

W ten sposób otrzymać można nader jasny i wyraźny obraz nietylko co do geognostycznego charakteru warstw górnych, lecz także i warstw podglebia, te bowiem mają takie same znaczenie co i warstwa wierzchnia przy ocenieniu gruntu ze względu na jego użyteczność w celach gospodarskich.

G. Berendt „warstwę wierzchnią" przeciwstawia „podglebiu" jako powłokę zwietrzałą pewnej geognostycznie lub petrograficznie dającej się odróżnić warstwy, a podglebiem nazywa najbliższą warstwę skały jużto zupełnie niezmienionej, jużto bardzo mało przez zwietrzenie ~~zmienionej~~ rozłożonej; rozdziela on jednak „warstwę wierzchnią" jeszcze na dwie ~~warstwy~~ części mianowicie na „warstwę orną skibową," która jest znacznie zmienioną przez sztuczne przerabianie i spulchnianie ręką ludzką, i na „warstwę rolną" przedstawiającą nieprzerobioną część „warstwy wierzchniej." Następujący przekrój skośnego marglu, występującego jako grunt na północ i południe od Berlina, wyjaśnia sposób rozdzielania

2.

podany przez Berendt'a:

Fig. 2. Przekrój wierzchniego dyluwialnego marglu.

a. próchnicowaty glinkowaty piasek; warstwa skibowa.

b. glinkowaty piasek: warstwa rolna. } Warstwa wierzchnia.

c. glinka i d. margiel: podglebie.

~~Jednak~~ M. Fesca dowiódł jednak ~~przekonał~~, że sposób rozróżniania podany przez Berendt'a nie odpowiada sposobom oznaczania przyjętym już w praktyce ~~Tak więc~~ zatem „warstwę skibową" jako też i „rolną" uważać należy za równoznaczne.

W ogóle w ostatnich dziesiątkach lat chemiczne badanie gruntu zaniedbanem zostało w stosunku do postępu jaki zrobiły inne gałęzie przemysłu, dopiero w najnowszych czasach zwrócono się znowu do chemii. Skutkiem tego rozbiór gruntu nie przynosi rolnikowi jeszcze wszystkich oczekiwanych ~~tych~~ korzyści ~~jakich on od niego oczekuje~~. Na postawione ~~stawiane~~ pytanie w jaki sposób i o ile znawożonym być powinien pewien grunt, aby możliwie największe plony wydawał, na podstawie rozbioru gruntu można dać często tylko ~~ograni-czoną~~ ogólnikową odpowiedź. Na końcu tego rozdziału we „wskazówkach do ocenienia dobroci gruntu na podstawie wyników rozbioru" objaśnię według możności jakich wskazówek dostarcza rozbiór gruntu przy bonitowaniu i ocenianiu urodzajności gleby ~~plenności gruntu~~. Tutaj trzeba dodać, że, jeżeli rozbiór gruntu ma przynosić ogólne przynajmniej korzyści, jest nieodzownie koniecznem, aby bywał dokonywanym j-e-d-n-a-k-o-w-o podług u-m-ó-w-i-o-n-e-j ~~y-d-h~~ m-e-t-o-d-y. Chemicy zajmujący się badaniem gruntów ~~bardzo mało zrobili w sprawie podobnej umowy~~ nie przyjęli dotychczas żadnej wspólnej metody.

Obecne wydanie tego podręcznika może zatem podać w sprawie badania gruntu tylko niektóre nowości i ulepszenia.

‡ Przedwstępne ~~roboty do badania~~ prace przy rozbiorze gruntu.

1. Wydobywanie ziemi do pewnej oznaczonej głębokości uskutecznia się w ten sposób, że wykopuje się czworościenny (kwadratowy), ~~otwór~~ (dół głęboki) na 30 do 50 cm. ~~w kwadrat~~ o prostopadłych ścianach i możliwie poziomym dnie i potem jako próbkę bierze się z jednego z boków p-r-o-s-t-o-p-a-d-ł-y, z góry ku dołowi j-e-d-n-a-k-o-w-o g-r-u-b-y (prawie na 3 cm. gruby) odcinek, najpierwej z warstwy wierzchniej i to z całej jej grubości. W ten sam sposób bierze się próbki z podglebia aż do głębokości wymaganej. Jeżeli zaś należy zbadać podglebie aż do głębokości 2 m, ~~a to~~ w celu otrzymania t-y-p-o-w-y-c-h p-r-z-e-k-r-o-j-ó-w g-r-u-n-t-u, to potrzeba wybrać większą ilość próbki ~~i przy tem używać~~ zapomocą (a-m-e-r-y-k-a-ń-s-k-i-e-g-o ś-w-i-d-r-a t-a-l-e-r-z-y-k-o-w-a-t-e-g-o.

2. Próbki gruntu ~~bierze~~ wybiera się podług celu badania albo

a. z j-e-d-n-e-g-o albo z k-i-l-k-u m-i-e-j-s-c odnośnej powierzchni, aby poszczególne próbki z osobna rozbierać — albo też przysposabia się

b. p-r-z-e-c-i-ę-t-n-ą próbkę, w którym to celu wydobywa się pojedyńcze próbki w sposób powyżej podany z wielu (6–10) miejsc wzdłuż i w szerz albo na przekątniach pola, starannie się je razem miesza i część takiej mięszaniny do rozbioru przeznacza.

3. Do zupełnego rozbioru potrzeba 4–5 k ziemi. Całą ilość ziemi wysusza się n-a p-o-w-i-e-t-r-z-u (tj. w lecie przy zwykłej ciepłocie, podczas zimy w ogrzanym pokoju albo w m-i-e-r-n-i-e o-g-r-z-a-n-e-j suszarni przy 30–40 C.) i starannie zabezpiecza ~~ją~~ od kurzu.

4. Przytem należy najstaranniejsze robić zapiski:

a. co do geognostycznego pochodzenia gruntu;

b. co do głębokości warstwy wierzchniej i co do stanu podglebia, położonego najbliżej warstwy wierzchniej, jak również co do właściwości głębszych warstw, co najmniej aż do głębokości 1–2 m. (Profil czyli przekrój poprzeczny przez warstwę wierzchnią i podglebie).

c. co do klimatycznych stosunków, — podług własnych spostrzeżeń, jeżeli niema prowadzonych starannych i długoletnich obserwacyj —; także położenie pola ponad poziom morza.

d. co do uprawy i płodozmianu w poprzedzających latach;

e. co do rodzaju i ilości użytego nawozu;

f. co do r-z-e-c-z-y-w-i-ś-c-i-e o-s-i-ą-g-n-i-ę-t-e-j i-l-o-ś-c-i p-l-o-n-u w kilku poprzednich latach i gdzie to jest możebnem, także co do przeciętnego plonu odnośnego pola przy uprawie ważniejszych roślin;

g. co do p-r-a-k-t-y-c-z-n-e-g-o ocenienia gruntu, tz. co do rodzaju i sposobu jak w danej okolicy osiadły, doświadczony gospodarz z swojego punktu widzenia ocenia tenże grunt co do jego dobroci, wydajności i szczególniejszych właściwości.

h. co do stanu w-o-d-y z-a-s-k-ó-r-n-e-j;

i. co do ~~[illegible]~~ w-ł-a-s-n-o-ś-c-i gruntu.

5. Wybiera albo odsiewa się z gruntu większe kamienie i kamyczki, wodą obmywa i bada się ich ~~własności~~ w-ł-a-s-n-o-ś-c-i m-i-n-e-r-a-l-~~[illegible]~~-n-e, oznacza ciężar i przybliżoną wielkość (wielkość pięści i powyżej, dalej jaja, orzecha włoskiego, laskowego, grochu).

2. Mechaniczny rozbiór gruntu.

Mechaniczny rozbiór gruntu ma za cel ilościowe dochodzenie stosunku grubszych i drobniejszych części składowych ~~z jakich się grunt składa~~. ~~Przytem~~ przy czem rozdziela się grunt na ziarnka następującej wielkości:

1. (na) ziarnka większe niż 2–3 m.m. w średnicy.

2. (na) ziarnka o średnicy 2–1 m.m.

3. „ „ „ „ 1–0·5 „ „

4. „ „ „ „ 0·5–0·2 „ „

5. „ „ „ „ 0·2–0·1 „ „

6. „ „ „ „ 0·1–0·05 „ „

7. „ „ „ „ 0,05–0,01 „ „

8. „ „ (mające mniej) ~~mające mniej~~ niż 0,01 m.m. w średnicy.

Ziarnka mające większą średnicę niż 2–3 m.m. oddziela się za pomocą sita mającego otwory na 2–3 m.m., zaś innej wielkości ziarnka za pomocą s-z-t-a-m-o-w-a-n-i-a.

I. Rozgatunkowanie ziarnek za pomocą sita.

500–1000 gr. ziemi na powietrzu wysuszonej i rozkruszonej przez delikatne rozgniatanie (albo przez lekkie rozcieranie pomiędzy rękami albo drewnianą pałeczką w moździerzu) przesiewa się przez sito mające otwory na 2–3 m.m.

Pozostałe kamyczki i włókna opłukuje się gorącą wodą, suszy, waży a ciężar ich zapisuje jako g-r-u-b-o (z-i-a-r-n-i-s-t-a) ziemię. Wodę do opłukiwania użytą, zawierającą drobne cząsteczki gliny wyparowuje się do (suchości i pozostałość) dodaje do odsianej ziemi. ~~Całą tę ziemię~~ ~~„m-i-a-ł-k-ę" stosuj do wszelkich badań gruntu~~ Rozściela się ją (potem na miskach) w możliwie najcieńszych warstwach i pozostawia przez kilka dni w miejscu (zabezpieczonem od kurzu i świeżego powietrza) ~~gdzie kurzu i zadymienia nie ma~~, (wreszcie ją) ~~raz na raz~~ (wsypuje ~~ją~~) do odpowiednich flaszek lub słoików zaopatrzonych szklanemi. Taka „miałka" ziemia stosuj potem do wszelkich rozbiorów.

Nie ma również umowy jaką (drobną) ziemię nazywać „m-i-a-ł-k-ą." M. Desca nadaje nazwę „miałkiej ziemi" (podziś żadnej) gruntowi poniżej 4 m.m. średnicy, E. Wollny (w poprzedniem wydaniu jego podręcznika) „dobre" poniżej 3 m.m., Grandeau niżej 1 m.m. średnicy;

Knop „miałką ziemią" nazywa grunt odsiany przez 1/4 mm. sito, wyżarzoną zaś pozostałość tejże „miałkim gruntem."

E. Wolff zaleca używać sita na 3 mm. przy wszystkich gruntach powstałych przez z-w-i-e-t-r-z-e-n-i-e, gęstszego zaś a mianowicie na 2-1 mm. średnicy przy n-a-p-ł-y-w-o-w-y-c-h gruntach, jeżeli odsiane drobne cząstki, przedstawiają się jako okrągłe i gładkie ziarnka kwarcu i resztki skał. Jeżeliby zaś ziarnka były szorstkie i miały przez zwietrzenie powierzchnię ponadżeraną, to także i przy napływowych gruntach należy używać sita o otworach na 3 mm. szerokich.

W k-a-ż-d-y-m r-a-z-i-e k-o-n-i-e-c-z-n-i-e p-o-t-r-z-e-b-a p-o-d-a-w-a-ć p-r-z-y r-o-z-b-i-o-r-z-e g-r-u-n-t-u d-o j-a-k-i-e-j w-i-e-l-k-o-ś-c-i z-i-a-r-n o-d-n-o-s-i s-i-ę n-a-z-w-a „miałkiej ziemi" (d-o b-a-d-a-n-i-a u-ż-y-w-a-n-e-j).

II. Rozbiór za pomocą szlamowania.

(Według powyższego sposobu) Miałką ziemię otrzymaną rozdziela się przez szlamowanie na dalsze cząstki.

Do tego używane przyrządy polegają albo na tem, że grubsze cząstki oddzielają się od drobniejszych skutkiem ich rozmajtej szybkości w opadaniu (przyrządy do odstawania), albo że rozdział cząstek ziemi uskutecznia się przez wstępujący z dołu prąd wody (przyrządy do wypłókiwania lub szlamowania).

Do pierwszego rodzaju przyrządów należą: 1. Benningsen'a flaszka do szlamowania, 2. Knop'a i 3. Jul. Kuhn'a cylindry do szlamowania; do rodzaju ~~narzą-dów~~ wypłókujących należą przyrządy szlamujące podług 1. Nöbel'a, 2. Schöne'go i 3. Hilgard'a.

Z pomiędzy tych jeden tylko przyrząd Schöne'go daje dostatecznie pewne wyniki; przyrząd do szlamowania Hilgard'a zbliżony do powyższego jest jeszcze za mało wypróbowanym.

Prócz przyrządu Schöne'go przeważnie używanemi są przyrządy Nöbel'a, Kühn'a i Knop'a. Ktoby się zaś interesował innemi przyrządami, to odsełam go odnośnie do przyrządu Hilgard'a do dzieła: Wollny: Forschungen auf dem Gebiete der Agric. Physik 1879. Tom. II str. 57–59; odnośnie do flaszki do szlamowania Benningsen'a do F. Wahnschaffe: Anleit. zur wissensch. Bodenuntersuchung. Berlin 1887 str. 26, gdzie też znajduje się dokładniejszy opis innych przyrządów do szlamowania.

1. Kühn'a cylinder do szlamowania.

Składa się on z szklannego cylindra (na 28 cm wysokiego, szerokiego na 8·5 cm. w średnicy; u dołu zaś cylindra w odstępie 5 cm od dna ~~jest~~ (umieszczoną jest) rurka na 1,5 cm szeroka, którą podczas badania zatyka się odpowiednim czopkiem kauczukowym.

W celu wyszlamowania gotuje się przez godzinę z wodą 30 g przez sito odsianej, miałkiej ziemi, a otrzymaną gęstwę wlewa się po oziębieniu do cylindra i ~~napełnia się wodą aż po znak~~ wśród nieustannego mięszania napełnia wodą aż po znak (markę).

Po upływie 10 minut ~~otwiera~~ odtyka się rurkę i do podstawionej parownicy porcelanowej odpuszcza ~~się~~ wodę mętną od zawieszonych w niej bardzo drobnych cząsteczek, poczem zatyka się otwór na nowo, i tak długo napełnia przyrząd wodą i co 10 minut ją odpuszcza, aż odpływająca woda ~~nie~~ będzie prawie czystą.

~~Skoro~~ Po odszlamowaniu najdrobniejszych cząstek ~~zostaną już odszlamowane~~, zatyka się rurkę ponownie i napełnia ~~się~~ cylinder na nowo wodą, którą teraz jednak odpuszcza się już po

5 minutach i szlamowanie co 5 minut tak długo ~~się~~ powtarza, dopóki odchodząca woda nie będzie czystą.

~~Przez tę czynność oddzielonemi zostaną~~ W ten sposób oddziela się najdrobniejsze ~~odszlamować się dające~~ cząstki, złożone przeważnie z gliny, od grubszych, w cylindrze pozostałych. Osad składający się z piasku i żwiru spłukuje się do szalki, suszy i waży po upływie 12 godzin.

Różnicę pomiędzy odważonym piaskiem a do rozbioru użytemi 30 g ziemi uważa się ~~na~~ jako glinę. Piasek rozdziela się potem na 3 części za pomocą 2 sit, mających otwory na 0·5 i 1 mm. szerokie. W ten sposób ~~otrzymane przetwory~~ otrzymuje się ~~zatem~~ następujące przetwory: ~~Produkta (są zatem następujące:~~

1. ziarnka większe od 2. mm.: gruby żwir;
2. " o średnicy 2–1 mm.: drobny żwir;
3. " " 1–0·5 mm.: gruby piasek;
4. " poniżej 0·5 mm: miałki piasek;
5. części dające się odszlamować (glina, próchnica itp.).

2. Przyrząd Nöbel'a

~~Tenże~~ składa się z zbiornika przeznaczonego na wodę o pojemności 10 l i z 4 gruszkowatych naczyń, ~~pojemności~~ objętość których mają się do siebie jak $1:8:27:64 = 1^3:2^3:3^3:4^3$ i połączonych z sobą kolankowato zgiętemi rurkami szklannemi.

Fig. 3. Przyrząd Nöbel'a do szlamowania.

W pierwszym, największym lejku ~~jest~~ osadzona rurka, służy do odprowadzania wody, ~~którą woda wypływa~~ ~~i~~ koniec zaś jej tak jest wyciągniętym, że z przyrządu napełnionego wodą wypływa 9 l w prze-

ciągu 40 minut.

50 g. ziemi w ziarnkach poniżej 0·1 mm, przeznaczonej do szlamowania, zagotowanej z wodą spłukuje się do drugiego z rzędu lejka b co do wielkości, podczas gdy najmniejszy napełnia się tylko wodą. Oba większe lejki napełnia się wodą aż po brzeg, cały przyrząd spaja rurkami gutaperkowemi i za otworzeniem kurka wodę z zbiornika przepuszcza przez lejki. Gdy po upływie 40 minut przepłynie przez lejek 9 l wody, zamyka się kurek i w lejkach pozostałe części spłukuje się do poprzednio odważonych szalek porcelanowych, które waży się po zlaniu z nich wody i po wysuszeniu osadu. Ilość odszlamowanych części wynajduje się z różnicy powstałej przez odejmowanie otrzymanych przez szlamowanie produktów od ilości wziętej do badania.

Jeżeli zachodzi potrzeba oddzielenia delikatnego szlamu z mętnej cieczy w celu ważenia jego samego przez się lub dalszego badania, to w mętnej cieczy rozpuszcza się około 1% salmiaku, miesza dokładnie lub silnie kłóci i jasną ciecz zlewa ~~się~~ po odstaniu się osadu.

3. Przyrząd Schöne'go

można najdogodniej zestawić ~~się w następujący sposób~~, ~~a mianowicie biorąc~~:

1. ze zbiornika wody A o ile możności płaskiego, na 30–40 l i umieścić go na 2–3 m ponad resztą części należących do przyrządu;

2. ze stołu B na pół metra wysokiego, któryby miał dwa otwory przeznaczone dla obu lejków szlamujących;

3. ze słoja szklannego c, na 6–8 l;

4. z właściwego przyrządu szlamującego tj: z dwóch lejków E i D, z piezometru F i z rurki łączącej G. Oba lejki D i E są to stożkowate naczynia szklanne, których dolna część półkolisto zagięta ~~wydłuża się~~ wyciągnięta jest ku górze w rurki a i a. Koniec rurki lejka małego łączy się ze zbiornikiem wody za pomocą rurki kauczukowej, w której umieszczonym ~~tu~~ jest kurek szklanny b. Oba lejki łączy się z sobą za pomocą rurki szklannej półkolisto zagiętej a na jeden jej koniec ~~której umieszcza~~ nakłada się zatyczkę kauczukową, wchodzącą szczelnie do szyjki małego lejka, drugi koniec zaś rurki łączy się za pomocą rurki kauczukowej z lejkiem E. Wielki lejek w części f e jest zupełnie walcowaty, jest to przestrzeń przeznaczona do właściwego szlamowania, na 10 cm. długa i dokładnie na 5 cm. ~~szeroka~~ w średnicy szeroka.

W korku, który zatyka szyjkę lejka E umieszczoną jest rurka piezometru F. Jest to rurka barometrowa prawie na 1 m długa. Drugi koniec jej jest zagiętym dwa razy kolankowato pod 40-45° przy d i g. Zagięcie musi być krótkie, bez zwężenia wnętrza rurki. Otwór rurki powinien dokładnie 3 mm wynosić. W miejscu g znajduje się okrągły otwór na 1·5 mm szeroki, skośno wyżłobiony, skutkiem czego woda skośnym ~~wytoczony, przez co strumień wypływającej wody jest również ukośnym~~ strumieniem wypływa.

Ramię g F, prawie na 1 m długie, służy do mierzenia ciśnienia, pod jakiem woda przy g wypływa, i ma wyżłobioną na sobie podziałkę, której początek zaczyna się przy zagięciu rurki. Rurka piezometru podzieloną jest na mm na przestrzeni 10 pierwszych cm, na 0·5 cm na przestrzeni od 10-50 cm, a powyżej tylko na całe cm.

Przed użyciem przyrządu oznaczyć potrzeba, w jakim stosunku stoi szybkość wody w przestrzeni szlamującej f-e do odpowiednio wysokiego słupa wody w piezometrze.

W celu oznaczenia szybkości wody w f-e, wymierza się najpierwej zawartość przestrzeni walcowatej części lejka, przyczem napełnia się lejek wodą po e, miejsce to trwale zaznacza i potem dolewa się oznaczoną ilość wody np. 50 cc. Wysokość tego słupa wody wynoszącego 50 cc odmierza się za pomocą miary centimetrowej.

Fig. 4. Przyrząd szlamujący Schöne'go.

Przez podzielenie zawartości, zatem 50 cc. przez wysokość dochodzi się przekroju przestrzeni szlamującej.

W celu oznaczenia szybkości szlamowania a zatem popędu, jakiemu w przestrzeni szlamującej ulega każda cząstka na sekundę, spaja się przyrząd, otwiera kurek b o tyle, że z otworu g woda spada szybko po sobie następującemi kroplami i ~~skoro~~ po wypędzeniu ~~zostały~~ z przyrządu wszystkich bańki powietrznych wykapującą wodę zbiera do podstawionej kolby litrowej. Z czasu t, ~~spożytkowanego~~ zużytego do napełnienia wodą kolby m i z przekroju przestrzeni szlamującej Q obrachowuje się szybkość prądu podług następującej formułki:

$$c = \frac{m}{\frac{t}{Q}}$$

t.z. ilość wody m jaka wypłynęła w cmm dzieli się przez zużyty czas t i ten iloraz dzieli się jeszcze przez Q, tj. przekrój przestrzeni szlamującej w qmm.

Ponieważ zaś przy badaniach żąda się ściśle oznaczonej szybkości szlamowania, obrachowuje się ją więc z dwóch badań przedsiębranych przy różnie silnej ilości wypływ i obserwuje, która z nich zbliża się do żądanej szybkości. Przez dalsze 3–4 próby wynajduje się szybkość jaką stósować należy przy szlamowaniu.

Ponieważ przy rozbiorach przez szlamowanie używa się zazwyczaj dwóch albo

trzech szybkości, to doświadczenie powtarzać należy przy odpowiednio wyższych wysokościach ciśnienia.

Jeżeli więc przez próby wynajdziemy żądaną szybkość szlamowania, to stan wody odczytuje się na piezometrze, zapisuje się jej wysokość, do jakiej później ~~nastawić~~ doprowadzić znowu potrzeba ~~znowu~~ przy właściwym rozbiorze.

Ponieważ drobne różnice w budowie przyrządów mają znaczny wpływ na szybkość wypływu, na stan wody w piezometrze i na szybkość szlamowania, więc nie można podać żadnych stanowczych liczb co do słupa wody w piezometrze dla odnośnych szybkości szlamowania, czyli że każdy przyrząd wymaga ~~nastawienia~~ osobnego wypróbowania, które potem jest miarą dla wszelkich późniejszych badań.

Prócz tego empirycznego nastawienia można szybkość szlamowania obrachować podług prawa szybkości wypływu, uwzględniając opór tarcia i włoskowatość. Odpowiednie wzory są podane w Wahnschaffe'go: Anleitung für Bodenuntersuchung. Berlin 1887. str. 31-34.

Do właściwego odszlamowania gotuje się 50 g ziemi, przesianej przez sito mające dziurki na 2 mm, z 300 cc. wody aż do zupełnego rozdzielenia się grudek; bryjowatą masę pozostawia się w spokoju w celu oziębienia i odstania się, w zawieszeniu będący szlam zlewa się z większą ilością wody do wielkiego lejka E a gruboziarnisty osad spłukuje ~~się~~ do małego lejka D. Podczas spłókiwania próbki dopuszcza się powoli wodę przez mierne otwieranie kurka b, aby zapobiedz osadzaniu się ziarnek w wązkiej szyjce lejka. Po wlaniu całej masy do lejków, napełnia się je zupełnie wodą wystrzegając się pozostawienia w nich baniek powietrza i wreszcie spaja cały przyrząd. Poczem otwiera się kurek b ~~tak~~ o tyle, aby

osiągnąć dla pierwszej żądanej szybkości znalezioną wysokość w piezometrze. Z otworu g wypływająca, względnie kroplami odchodząca woda spotrzebuje mniej lub więcej czasu stósownie do ilości ~~zawartej w próbce~~ gliny w próbce zawartej, dopóki najdrobniejsze ~~próbki~~ cząstki wymytemi nie zostaną, co nieraz wymaga 8 i więcej litrów wody.

Skoro nastąpi wyjaśnienie w górnej części wielkiego lejka, odstawia się na bok kubek z pierwszym produktem szlamowania, podstawia się inny kubek i przyrząd nastawia na drugą żądaną szybkość. W ten sposób otrzymuje się w różnych kolejno podstawionych kubkach żądaną liczbę produktów szlamowania o oznaczonej wielkości ziarn. Po kilkunastu godzinach cząstki o tyle się osiędą, że na dnie naczyń odlać można bez straty większą część wody. Pozostałości w kubkach, jako też w lejkach będące grubsze cząstki spłukuje się na parowniczki porcelanowe o znanym ciężarze, wodę podparowywa ~~się~~ na łaźni wodnej i przez 6-godzinne pozostawienie na powietrzu sprowadza ~~się~~ pojedyńcze produkta do tego stanu suchości, jaką powietrze posiada i nakoniec ~~poczem~~ odważa ~~się~~ pojedyńcze części odszlamowane. Ilość Najdelikatniejszych odszlamowanych cząstek wynajduje się z różnicy wagi, gdyż ~~ich odstanie się~~ osadzają się powoli a wyparowywanie całej ilości wody trwa zbyt długo.

Przy pierwszej szybkości szlamowania 0·02 mm na sekundę odszlamowują się najdrobniejsze cząstki aż do ziarn na 0·01 mm wielkich;

szybkość prądu 0·5 mm na sekundę oddziela cząstki drobne jak pył o wielkości ziarn od 0·01 do 0·02 mm;

szybkość prądu o 2·0 mm na sekundę daje pył piaskowy o wielkości ziarn od 0·02–0·05 mm.

Pozostałość w wielkim lejku jestto miałki piasek od 0·05–0·1 mm.

Pozostałość z małego lejka zawiera gruby piasek o wielkości ziarn od 0·1–0·2 mm, albo także gatunkowo ciężkie cząstki metaliczne, jakie niekiedy znachodzą się w gruncie.

Części ziemi jak krzemień i kamyczki o wielkości powyżej 0·20 mm oddziela się przez odpowiednie sita i oznacza ~~równie~~ przez ~~ważenie~~ odważenie.

Chcąc chemicznie rozbierać pojedyńcze produkty szlamowania, należy używać do szlamowania wody przekroplonej.

Szlamowanie przekroploną wodą przy stałem ciśnieniu przeprowadza się w odpowiednim przyrządzie, który opisał F. Wahnschaffe w „Anleitung zur Bodenuntersuchung" str. 37.

4. Pojedyńcza metoda szlamowania.

Aby ~~się~~ dla celów czysto praktycznych można się szybko przekonać o właściwości ziemi a mianowicie czy jest drobno czy też gruboziarnistą, przepłukuje się (w podobny sposób, jak przy metodzie Kühn'a) 25 albo 30 g miałkiej ziemi, po zagotowaniu przez rozmaicie gęste sita, — najlepiej przez sito W. Wolf'a z wirującemi szczotkami i przez podstawione (pod niem) sita o otworach na 1, 1/2, 1/4 i 1/10 mm wielkich *) i potem oddziela najdrobniejsze cząstki według różnej chyżości ~~ich~~ opadania.

W tym wypadku do szlamowania używa się walcowatej flaszki o pojemności powyżej 1 litra i na 20 cm wysokiej; w szyjce jej osadza się podwójnie przedziurawiony korek z przyrządem lewarkowym, którego ramię do dna sięgające zagiętem jest cokolwiek ku górze. Masę, która przeszła przez najdelikatniejsze sito, wlewa się do flaszki

*) Dziurki mniejsze niż na 1/4 mm zatykają się łatwo a delikatne gniazda sit nie są bardzo trwałe.

i dolewa ~~się~~ wody do 18 cm wysokości, silnie zakłóca i w spokoju pozostawia przez pewien oznaczony czas, zakłada lewarek i ciecz mętną ściąga od osadu. E. Wolff odstawia flaszkę po pierwszem zakłóceniu na 1 godzinę, potem na pół godziny, wreszcie na 1/4 godziny a nakoniec tylko na 5 minut i przedsiębierze czynność tę w ogóle trzy razy dla każdego okresu czasu.

Zamiast flaszki do szlamowania z równym skutkiem używać można cylindra ~~do szlamowania~~ i z wysokości słupa cieczy obrachować szybkość spadku

Fig. 5. Knop'a cylinder do szlamowania

a podług tego średnicę najdrobniejszych opadających cząstek ziemnych. Obok przedstawiony, przez Knop'a używany cylinder do szlamowania, ma cztery jeden nad drugim umieszczone otwory odległe od siebie na 1 decimetr; w otworach tych za pomocą zatyczek kauczukowych osadza się rurki szklanne od zewnątrz ku dołowi zagięte i kurkami zamykane. Cząstki próbki gruntu, które przeszły z wodą przez bardzo delikatne sitko, wlewa się wraz z mętną wodą do cylindra, ~~do niego~~ dolewa ~~się~~ wody na 1 decimetr ponad najwyższą rurkę i silnie skłóca. Cylinder pozostawia się w spokoju dokładnie przez 5 minut, otwiera najwyższy kurek i odpuszcza mętną wodę. Teraz po upływie następnych 5 minut otwiera drugi i znowu po 5 minutach trzeci kurek. Czynność tę powtarza tak długo, dopóki woda okazuje bezpośrednio po skłóceniu jakiekolwiek zmętnienie. Po otwarciu trzeciego kurka mięszaninę pozostawia się w spokoju w celu lepszego osadzenia się i całą wodę zlewa się od osadu przez najniżej umieszczoną rurkę. W cylindrze pozostaje „miałki piasek," najdelikatniejsze odszlamowane cząstki są tz. „pyłem." Pył zebrać można z wszystkich odszlamowanych wód na sączku i wysuszyć, albo też obrachować ze straty na wadze.

Ażeby jeszcze szybciej przekonać się w p-r-z-y-b-l-i-ż-e-n-i-u co do miałkości ziarn, jako też co do ilości gliny w gruncie zawartej skłóca się silnie w rurce szklannej skalą opatrzonej albo w wązkim cylindrze szklannym 25-30 gm ziemi z 1% roztworem salmiaku i, skoro się ziemia po chwili spokoju odstoi, obserwuje o wiele przez to zaszła zmiana w objętości masy w wodzie znajdującej się względem masy na powietrzu wysuszonej. Grunt czysto piaszczysty prawie nie zmienia przez to swej objętości, bardzo miałki grunt może nawet zmniejszyć swą objętość o pewien procent, podczas gdy glinkowato-piaszczysty grunt powiększa swą objętość od 10 do 20%, grunt zaś o średniej zawartości gliny i próchnicy ~~od~~ od 30-50% a sapowato-gliniasty do 100 i więcej odsetek.

III. Oznaczenie składników gruntu.

Do następujących badań używa się zawsze naturalnego, na powietrzu wysuszonego, próchnicę zawierającego gruntu tj. powyższej miałkiej ziemi. Str....

1. Oznaczenie hygroskopijnej czyli mechanicznie pochłoniętej wody.

10-20 g gruntu wysusza się w kolbce na łaźni powietrznej lub wodnej przy 100 °C. aż do stałego ciężaru.

Dla sprawdzenia można też 5 g gruntu przez 2-3 dni wysuszać przy zwykłej ciepłocie w suszarni nad kwasem siarkowym.

2. Oznaczenie chemicznie połączonej wody.

Każdy grunt zawiera prócz mechanicznie pochłoniętej wody także wodę chemicznie połączoną w wodnikach, gipsie, glinie itp., która nie ulatnia się przy 100 °C.

a nawet przy 125–150° C. Nie można jej oznaczyć w ~~prosty~~ zwykły sposób, gdyż przez żarzenie gruntu i próchnica ulega rozkładowi i obok chemicznie połączonej wody oznaczoną byłaby też i część próchnicy. Chemicznie połączoną wodę można zatem w ten sposób tylko wykryć, że oznacza się całą stratę przez żarzenie powstałą i od niej odejmuje się pod 1) znalezioną ilość pochłoniętej wody i pod 3) znalezioną ilość próchnicy; różnica ztąd wynikła podaje przynajmniej dość przybliżoną ilość chemicznie połączonej wody.

~~Do~~ W celu o-z-n-a-c-z-e-n-i-a c-a-ł-e-j s-t-r-a-t-y p-r-z-e-z ż-a-r-z-e-n-i-e p-o-w-s-t-a-ł-e-j wyżarza się o ile możności miernie około 10 g gruntu, tak aby całą ilość próchnicy rozłożyć i spalić. Pozostałość wyżarzoną zwilża się potem węglanem amonowym, na łaźni wodnej wysusza, dla wydalenia węglanu amonowego słabo wyżarza a czynność tę powtarza się tak ~~często~~ długo, dopóki już nie następuje żadna zmiana w ciężarze. x)

Knop w ten sposób oznacza całą stratę żarzenia, że 2 g gruntu tj. miałkiej ziemi wyżarza ostrożnie, aż wszystkie organiczne części zostaną rozłożonemi, potem grunt z równą objętością poprzednio drobno utartego kwasu szczawiowego ogrzewa aż do stopie

x) Jeżeli grunta zawierają większe ilości węglanów ziem alkalicznych, to bardzo łatwo z ulotnić się może i kwas węglowy. Potrzeba zatem ilość tej straty przez oznaczenie kwasu węglowego w gruncie przed i po żarzeniu sprawdzić i według ~~tego~~ znalezionych ilości zrobić potem poprawkę dla całkowitej straty przez żarzenie powstałej.

Odwrotnie za mała strata przez żarzenie powstaje w razie obecności większych ilości tlenku żelazawego, który podczas żarzenia zamienia się w tlenek żelazowy. ~~przechodzi~~ Ten błąd poprawić należy przez oznaczenie tlenku żelazawego i przez odjęcie ~~[illegible]~~ ilości tlenu przez żelazo pobranego od całej straty powstałej przez wyżarzenie.

6.

nia i do rozłożenia kwasu szczawiowego. Poczem ostudza i waży, następnie miesza jeszcze raz z połową powyższej ilości kwasu szczawiowego, żarzy i znowu waży i tak długo tę czynność powtarza, dopóki ciężar masy nie okaże się ~~już~~ stałym.

3. Oznaczenie próchnicy.

Ponieważ strata żarzenia prócz próchnicy obejmuje także i chemicznie połączoną wodę, zatem próchnica oznaczoną być musi oddzielnie.

a. Oznaczenie próchnicy za pomocą kwasu chromowego a wz. za pomocą kwaśnego chromanu potasowego.

5–10 g gruntu oblewa się w kolbce 20 cc wody i 30 cc zgęszczonego kwasu siarkowego, ostrożnie skłóca, pozostawia w spokoju, wyciąga kilka razy powietrze z flaszeczki, ~~do~~ aby ~~póki~~ mięszanina ~~nie~~ ostygła i aby wydalić z kolbki ~~oddalonym nie zostanie~~ z gruntu wydzielony kwas węglowy. Poczem wsypuje ~~dodaje~~ się do kolbki 5 g czystego kwasu chromowego — na 1 część przypuszczalnie zawartego ciała organicznego przypada 15–20 g wolnego kwasu chromowego; dwuchromanu potasowego przypada prawie o 1/3 cz. więcej, zatem 7–8 g na 5–10 g gruntu albo prawie 25–30 g na 1 część organicznego ciała — złącza ją szybko z przyrządem x), który zestawionym jest ~~najpierwej~~ z flaszki zawierającej zgęszczony kwas siarkowy do opłukiwania przeznaczony potem z rurki z chlorkiem wapniowym dla zatrzymania prądem porwanej wody i nakoniec z) poprzednio odważonego przyrządu potasowego Geissler'a, który pochłania ~~dla pochłaniania~~ kwas węglowy. Przyrząd potasowy zawiera ług potasowy otrzymany przez rozpuszczenie 1 części wodnika potasowego w 1 części wody.

x) Do tego celu służyć może przyrząd do oznaczania kwasu węglowego podług R. Finkener'a.

Po dokładnem spojeniu przyrządu ogrzewa się kolbkę początkowo bardzo słabo, potem aż do 90–95° C., przez pewien czas utrzymuje ciecz w tej ciepłocie, następnie odstawia lampkę, przepuszcza przez cały przyrząd przez niejaki czas powietrze wolne od kwasu węglowego i nakoniec waży przyrząd potasowy i ~~wynajduje~~ obrachowuje przyrost na wadze.

Kwas węglowy oznaczać należy co najmniej dwa razy; jeżeli otrzymane wyniki tylko bardzo mało różnią się między sobą, to ~~według~~ z nich obrachowuje się pośrednią ilość CO_2.

Ażeby z węgla zawartego w gruncie przynajmniej w przybliżeniu obrachować w-o-l-n-ą o-d w-o-d-y i a-z-o-t-u s-u-b-s-t-a-n-c-y-ę p-r-ó-c-h-n-i-c-o-w-ą, przyjmuje się w próchnicy 58 % C i odnośnie do tego mnoży znaleziony kwas węglowy przez 0·471, albo z ~~tego ostatniego~~ niego obrachowany węgiel przez 1·724.

Różnicę między ciężarem w ten sposób obrachowanej próchnicy (+ cały azot oznaczony w gruncie) i między stratą żarzenia przy 100° C. wysuszonego gruntu uważa się jako ~~ch~~ c-h-e-m-i-c-z-n-i-e albo jako ś-c-i-ś-l-e p-o-ł-ą-c-z-o-n-ą wodę, która się nie zulatnia przy 100° C.

b. Oznaczenie próchnicy przez rozbiór pierwiastkowy.

Rozbiór próchnicy podług powyższej metody daje jednak za niskie wyniki, gdyż podług G. Loges'a niektóre organiczne ciała np. resztki korzonków, kwas próchnicowy itp. nie zupełnie rozkładają się pod działaniem ~~do~~ kwasu chromowego. Dla tego w celu bardzo dokładnego oznaczenia ilości węgla (wz. próchnicy) należy grunt spalić z tlenkiem miedziowym podług rozbioru pierwiastkowego.

5–10 g. gruntu wyparowywa się do suchości na łaźni wodnej na szklannych parowniczkach Hofmeister'a z słabym roztworem kwasu fosforowego, w celu wypędze-

nia CO_2 znajdującego się w gruncie w stanie naturalnym — przez niektórych chemików proponowany kwas siarkawy nie zawsze odpowiada celowi —, wysuszony grunt miesza ~~się~~ wraz z parowniczkami z sproszkowanym tlenkiem miedziowym i wsypuje do rury do wypalania służącej ~~a~~ na 60 cm długiej; na drobno sproszkowaną warstwą tlenku miedziowego zmięszanego z gruntem wkłada się czopek asbestowy i wsypuje ~~oddziela się czopkiem asbestowym długiej na 20 cm~~ warstwę gruboziarnistego tlenku miedziowego na 20 cm, na którą wsuwa się dla zredukowania powstającego tlenku azotu zwitek z drutu miedzianego na 10 cm długi — albo też równie długą warstwę cieniutkiego drutu srebrnego, który oprócz redukowania ~~obok redukcyi~~ tlenku azotu przytrzymuje także i chlor; — rurę do wypalania łączy się najpierwej w sposób wiadomy z rurką z chlorkiem wapniowym, następnie tę ~~zaś~~ z przyrządem potasowym i ~~dalej~~ postępuje w dalszym ciągu w sposób wskazany przy rozbiorze pierwiastkowym.

Przyrost na ciężarze poprzednio odważonego przyrządu potasowego podaje ilość kwasu węglowego wytworzonego z próchnicy.

Jeżeli się ~~pierwej nie wypędzi kwasem fosforowym kwasu węglowego, w gruncie w stanie naturalnym się znajdującego, lecz bierze się do rozbioru~~ kwasu węglowego znajdującego się w gruncie w stanie natural. nym nie wydali pierwej za pomocą kwasu fosforowego, lecz wprost rozbiera grunt naturalny, to należy osobno oznaczyć CO_2 jako taki w gruncie zawarty i ~~odciągnąć go~~ odjąć tę ilość od ilości ogólnej.

4. Oznaczenie węglanów ziem alkalicznych.

Węglany ziemne jako składniki gruntu odgrywają znaczną rolę nawet wtenczas, gdy się znajdują w małych ilościach. Małe ilości kwasu węglowego uważa się jako wyłącznie połączone z wapnem, a ilość obecnego węglanu wapniowego obrachuwuje się przez pojedyńcze oznaczenie kwasu węglowego.

α. Oznaczenie kwasu węglowego.

α. Z-e-s-t-r-a-t-y n-a c-i-ę-ż-a-r-z-e. Postępowanie całe polega na tem, że w jakimkolwiek poprzednio zważonym przyrządzie do oznaczania kwasu węglowego np. w przyrządzie Mohr'a wypędza się kwas węglowy przy miernem ogrzewaniu rozcieńczonym (1:10) kwasem solnym, resztę w przyrządzie się znajdującego kwasu węglowego wydala się po ostudzeniu, albo przez wypompowanie albo przez wprowadzenie powietrza za pomocą aspiratora, poczem się przyrząd waży ponownie i ~~zestraty~~ z ubytku na ciężarze obrachuwuje ilość kwasu węglowego.

W tym celu stosownie do ilości kwasu węglowego zawartego w gruncie odważa się 1-5 g ziemi i bada w powyższy sposób po wysuszeniu jej przez przeciąg jednej godziny.

β. P-r-z-e-z b-e-z-p-o-ś-r-e-d-n-i-e w-a-ż-e-n-i-e. Jeżeli rozchodzi się o możliwie najdokładniejsze oznaczenie kwasu węglowego to 1-5 g ziemi, poprzednio przez godzinę przy 100° C. wysuszonej wsypuje się do kolbki, którą zatyka się korkiem podwójnie przedziurawionym w jeden otwór korka wprowadza się aż do dna kolbki rurkę z lejkiem, w drugi otwór rurkę odprowadzającą, którą łączy się z przyrządem opłukującym, ~~który~~ zawierającym kwas siarkowy zgęszczony i chlorek wapniowy dla przytrzymania prądem porywanej wody, wreszcie z przyrządem potasowym Geissler'a poprzednio odważonym.

Po wsypaniu ziemi do kolbki i po złączeniu przyrządu, wlewa się przez lejek rozcieńczonego kwasu solnego, ciecz ogrzewa aż do lekkiego zagotowania, wreszcie przez przyrząd przeprowadza powietrze pozbawione kwasu węglowego i waży ~~znowu~~ nakoniec sam przyrząd potasowy. Przyrost na ciężarze podaje ilość kwasu węglowego. Składanie tego rodzaju przyrządu jest dostatecznie znanem każdemu chemikowi; bardzo odpowiednim do oznaczenia kwasu węglowego jest także przyrząd R. Fitzkener'a.

7.

Co do oznaczenia kwasu węglowego (według o-b-j-ę-t-o-ś-c-i) ~~przez miareczkowanie~~ w gruntach w wapno obfitujących por. pod „Margiel" wz. „Wapień."

b. Oznaczenie węglanów ziemnych przez wygotowanie z azotanem amonowym.

Jeżeli obok znaczniejszych ilości węglanu wapniowego przypuszczać można obecność węglanu magnowego i jeżeli go oznaczać potrzeba, to w takim wypadku zużytkować można właściwość azotanu amonowego, który z węglanami ziemnemi zamienia się na węglan amonowy i na azotany ziemne.

1-2 g najmielej sproszkowanej i przy 100° C. wysuszonej ziemi wsypuje się na parowniczkę porcelanową, gotuje przez pół godziny z 20 cc zgęszczonego roztworu azotanu amonowego, przyczem naczynie nakrywa się szkiełkiem zegarkowem, i przy końcu uzupełnia wyparowaną wodą przez dodawanie gorącej wody w celu uniknięcia wydzielania się azotanu amonowego.

Po odstaniu się ziemi zlewa się gorący roztwór z nad osadu na sączek ogrzewany gorącą wodą, a przez osad wygotowywuje się jeszcze dwa razy i wreszcie wymywa gorącym, więcej rozcieńczonym roztworem azotanu amonowego.

Przesącz mocno wodą rozcieńczony ogrzewa się do wrzenia, dodaje kilka kropel amoniaku, strąca w-a-p-n-o w wiadomy sposób szczawianem amonowym i waży po wysuszeniu i wyżarzeniu jako Ca O.

Przesącz z nad osadu wapna podparowywa się w porcelanowej parownicy aż do połowy i zaprawia roztworem fosforanu sodowego a następnie potem amoniakiem — aż do 1/3 cz. całego roztworu. Po 12-24 godzinnem odstaniu się odsącza się wydzielony fosforan magnowo-amonowy

i waży w sposób wiadomy jako pyrofosforan magnowy.

5. Oznaczenie gipsu.

Knop do składników gruntu wlicza także i gips, który w połączeniu z wodą jako gips czyli łupek, bezwodny jako anhidryt albo karstenit występuje w przyrodzie. Zazwyczaj jednak gips znajduje się w roli tylko w bardzo małej ilości i dla tego może być opuszczonym jako składnik ziemi podrzędnego znaczenia.

Tam gdzie zachodzi konieczna potrzeba jego wykrycia, oznacza się kwas siarkowy w chlorowodowym wyciągu gruntu i z niego obrachuwuje się zawartość gipsu (por. niżej str.). Knop gotuje odpowiednią ilość ziemi (2 gm) z roztworem węglanu sodowego, wolnego od siarkanów (20 gm), przyczem gips zamienia się na węglan wapniowy i siarkan sodowy, i w przesączu oznacza kwas siarkowy.

6. Oznaczenie roztworzonych krzemianów zasadowych.

Pod tą nazwą rozumie się tlenki i półtoratlenki wydzielone przez zwietrzenie z krzemianów wydających gliny (wodnik glinowy, wodnik żelazowy); ilość tychże podaje nam stopień zwietrzenia gruntu, a jakość gruntu stoi w prostym stosunku do zawartości roztworzonych krzemianów zasadowych. Nie posiadamy niestety żadnego środka do ilościowego oznaczenia sumy roztworzonych krzemianów zasadowych.

Rozcieńczone kwasy działają także i na pojedyńcze krzemiany. Ilość półtoratlenków, które w roli znajdują się w stanie wolnym, starano się zapomocą winianu amonowego oddzielić i oznaczyć, lecz okazało się, że ten rozczynnik działa również na krzemiany drobno rozdzielone.

Knop wykrywa zatem w miałkiej ziemi, wolnej od wody i próchnicy, obok siarkanu

wapniowego i węglanów ziemnych całą ilość kwasu krzemowego zawartą w półtoratlenkach i tlenkach, dalej zawartość „krzemowej gliny," przez którą rozumie ~~się~~ od próbki wody, po rozcieńczonym kwasie solnym nierozpuszczalną resztę i otrzymuje ilość rozkwaszonych kazad przez odjęcie ilości „krzemowej gliny" od krzemianów.

Rozkwaszanie k-r-z-e-mi-a-n-ó-w uskutecznia się w ten sposób, że skapia się 1 g. poprzednio kwasem siarkowym do stałego ciężaru sprowadzonego miałkiego gruntu z 10 g węglanu sodowo-potasowego. Skop wyjmuje się z tygla, resztę pozostałą w tyglu ~~tygla, który się wymywa, zawartość jego~~ spłukuje wodą do parowniczki, dodaje rozdrobniony skop i oblewa mniej więcej 150 cc. wody. Przez mierne ogrzewanie przez dwie godziny rozpuszcza się masa ~~masa skapia się prawie kompletnie miałką po upływie dwóch godzin~~, poczem przesyca ~~się~~ kwasem solnym, wyparowywa do suchości i oznacza w wiadomy sposób kwas krzemowy a w przesączu półtoratlenki. Tlenki oborachowuje się z straty; dodaje się razem ilość siarczanu wapniowego, węglanów wapniowego i magnezowego, kwasu krzemowego i półtoratlenków i sumę ich odejmuje od 100 gruntu. Właściwie że takie oznaczenie tlenków nie może być nader dokładne, gdyż na nie składają się też wszystkie błędy rozbiorów. Półtoratlenki oznaczać należy niekiedy w ogólnej ilości, lecz także osobno jako tlenek żelazowy i jako ylin.

Do oznaczenia węglanów ziemnych oznacza się k-r-z-e-m-o-w-a g-l-i-n-ę, ściśle według następującego przepisu:

na 2 g miałkiej ziemi nalewa się 50 cc rozcieńczonego kwasu solnego, zawierającego dokładnie 5% chlorowodoru i dodaje się na każdą dziesiątkę węglanu magnezowego 0·87 gm HCl i na każdą dziesiątkę węglanu wapniowego 0·73 HCl i wyparowywa do suchości. Poczem pozostałość oblewa się 100 cc wody, dodaje podług ilości próbki 1-2 g krystalicznego

kwasu chromowego, ogrzewa (niedoprowadzając do zawrzenia) aż do rozłożenia próchnicy, zdejmuje z ognia, dolewa 20 cc zwykłego zgęszczonego kwasu solnego, miesza, ac wlewa całość na sączek i wymywa pozostałość (tak długo, dopóki ciecz odpływająca bezbarwną nie będzie) ~~aż ciecz prawie bezbarwną odpływa~~, wysusza, się żarzy i odważa; (poczem spala się) sączek ~~się spala~~. Pozostałość przedstawia „krzemową glinę"; różnica pomiędzy nią a całkowitą ilością krzemianów wykazuje, jak wiele roztworzonych zasad znajduje się w gruncie.

Wzór, jaki Knop dla rozbiorów gruntu podaje, jest zatem następujący:

w stu częściach miałkiej ziemi:

strata żarzenia	woda hygrostopijna	10·2 %
	woda chem. połączona	1·0 „
	próchnica	6·0 „
		17·2 %
miałki grunt		82·8 %
		1000·%

w stu częściach miałkiego gruntu:

siarkan wapniowy			0·2 %
węglan	wapniowy	6·6 %	
	magnowy	1·2 %	
			7·8 %
krzemiany	kwas krzemowy	77·0 %	
	półtoratlenku	13·5 „	
	tlenki	1·5	

	92·0 %
krzemowa glina	82·7 %
zasady roztworzone	9·3 %
absorbcya (por. niżej)	134·0 %

7. Oznaczenie gliny.

a. Przez mechaniczny rozbiór.

Przy chyżości szlamowania 0·2 mm w lejku Schöne'go otrzymuje się prawie czystą glinę i największą część tejże; przy chyżości zaś 2·0 mm całą w gruncie zawartą glinę obok miałkiego piasku.

Knop przy mechanicznem oddzielaniu gliny od piasku z miałkiej ziemi w ten sposób postępuje: 5 g miałkiej ziemi wyługuwuje najpierwej kwasem solnym dla oddalenia węglanów ziemnych, następnie potem dla zniszczenia próchnicy gotuje z 1-2 g kwasu chromowego, ponownie w ciepłocie wrzenia dodaje obfitszą ilość kwasu solnego, zlewa od osadu i wodą wymywa.

Do dalszego badania przysposabia się rozczyn składający się z 50 g mydła i z 1 l 50% wyskoku. Taki rozczyn ścina się po oziębieniu, miernie ogrzany ~~lecz w miernem cieple~~ staje się znowu ciekłym. Na pozostałość ziemną wygotowaną już z kwasem solnym i kwasem chromowym nalewa się 100 cc wody przekroplonej, 100 cc rozczynu mydła i gotuje przez niejaki czas; gliniaste cząstki pozostają w rozczynie mydła w zawieszeniu; całą zawartość szalki przelewa ~~tu zlewa~~ się na inną większą parownicę ~~do drugiej większej szalki~~ o pojemności 1 l, w której znajduje się już pół litra przekroplonej wody i mała ilość ~~cokolwiek~~ rozczynu mydła.

Zawartość małej szalki wymywa się na większej szalce, po odstaniu się zaś osad tak długo wodą mydlaną ~~wymywa~~ opłukuje, dopóki nie oddzieli się wszystkich gliniastych cząstek. Pozostałość suszy i odważa się jako piasek kwarcowy.

Jeżeli się potem na drugą próbkę np. ~~zrobi drugą próbę z~~ 5 g miałkiej ziemi działa tylko kwasem solnym i chromowym, wysuszy i zważy, to otrzymuje się sumę gliny wraz z piaskiem kwarcowym, samą zaś glinę po odjęciu ilości piasku miałkiego.

Takie oznaczenie gliny (wz. piasku) jednak podług Knop'a jest o tyle niedokładne ~~jest~~, że glina w rozczynie mydlanym zawieszona zawiera także jeszcze najdrobniejsze cząstki kwarcu.

b. Przez chemiczny rozbiór.

Chcąc przy rozdzielonych produktach szlamowania przy 0·2 i 2·0 mm szybkości szczegółowo glinę przez chemiczny rozbiór oznaczyć, należy je po wysuszeniu i odważeniu złączyć razem i zmięszać dokładnie. 1-2 g zmięszanych w glinę bogatych produktów szlamowania — miałkie gliny, piaski lössowate i marglowate można używać wprost po sproszkowaniu w moździerzu agatowym — wysusza się najpierwej przez dłuższy czas ~~nieprzerwanie~~ przy 100° C w rurce, poczem przesypuje do szerszej, około 40 cm długiej, u dołu zatopionej rurki ze szkła potasowego i oblewa 20 cc rozcieńczonego kwasu siarkowego (1 cz. obj. zgęsz. kwasu siarkowego i 5 obj. wody). Jeżeliby glina zawierała węglan wapniowy, to rurkę umieszcza się najpierw w gorącej wodzie, aż do wypędzenia całej ilości kwasu węglowego. Poczem zatapia się u góry — do górnej części rurki nie powinna żadna cząstka masy gliniastej ~~zgliniastej masy nie może~~ przylegać — i ogrzewa przez 6 godzin przy 120° C. w znanym piecu rurowym.

Po oziębieniu górną część rurki odłamuje się przez zarysowanie naokoło dia-

mentem i przyłożenie rozżarzonego pręta szklannego. Zawartość rurki spłukuje się przekroploną wodą do kubka szklannego (zaprawia kwasem solnym w razie obecności wielkiej ilości gipsu), ogrzewa, przesącza i wymywa.

Jeżeliby masa gliniasta wz. grunt, mająca być roztworzoną, zawierała jeszcze próchnicę, to roztwarzanie uskutecznia się najodpowiedniej w ten sposób, że 5 g gruntu zarabia się na gęstwę w szalce platynowej z zgęszczonym kwasem siarkowym i kwas siarkowy wydala na łaźni piaskowej albo na płycie asbestowej nad bardzo małym ogniem i tę czynność powtarza do 2 lub 3 razy.

Pozostałość możliwie najdokładniej od kwasu siarkowego uwolniona wyparowuje się do suchości na łaźni wodnej, z kwasem solnym, ogrzewa w łaźni powietrznej, poczem gotuje z wodą kwas solny zawierającą, przesącza i wymywa.

Przesącz doprowadza się do pewnej oznaczonej objętości (250 albo 500 cc), a w pewnej jego krotnej części (150 albo 100 cc) po utlenieniu tlenku żelazawego wodą bromową strąca się glin i wodnik żelazowy przez dodanie amoniaku aż do wystąpienia alkalicznego oddziaływania, przesącza, obmywa, po wysuszeniu żarzy i odważa.

Drugą krotną część rozczynu strąca się w podobny sposób, przesącza, wymywa, osad w rozcieńczonym kwasie siarkowym, rozpuszcza, w kolbce z wentylem Bunsen'a redukuje za pomocą chemicznie czystego cynku i tlenek żelazawy miareczkuje kameleonem w wiadomy sposób. Przez odjęcie ilości tlenku żelazowego obrachowanego według znalezionego tlenku żelazawego od powyżej zważonego osadu, tj. glinu i tlenku żelazowego otrzymuje się ilość glinu.

Ostatnią ilość należy według formułki Forchhamer'a $Al_2O_3(SiO_2)_2 + H_2O$

przez 2·529 pomnożyć, aby wynalezć całkowitą ilość gliny zawartej w próbce badanej.

To postępowanie nie jest jednak dokładne, ponieważ wzięć w powyższy sposób odnalezionej ilości glinu rozpuszczalnego w kwasie solnym nie przechodzi do gliny jako do takiej; dalej stosunek glinu do kwasu krzemowego nie jest także zawsze stałym; lecz przy pojedynczych rodzajach glin waha się w pewnych granicach.

Zatem przy dokładnych rozbiorach należy masę gliniastą względnie grunt wygotować najpierwej z kwasem solnym, potem rozkwasić kwasem siarkowym i dalej po rozkwaszaniu pozostałą resztę, przeznaczoną do oznaczenia kwasu krzemowego w glinie się znajdującego wygotować z roztworem węglanu sodowego i z małą ilością ługu sodowego, przesączyć wodą do opłukiwania użytą wyparować z niewielkiem kwasu solnego, wydzielony kwas krzemowy zebrać i odważyć (por. niżej str.).

8. Oznaczenie piasku (kwarc + krzemiany).

a. Oznaczenie całej ilości.

Gruby piasek (tz. kwarc i krzemiany) oddziela się przez odsiewanie przez sita mające otworki na 3 i 2 mm; miałki piasek (pył) przez szlamowanie; przy szybkości szlamowania 2 mm na sekundę prawie zupełnie oddzielona z reszty gliniasta masa gruntu, a dochodzenie ilości piasku i rozdzielenie tegoż na ziarnka poszczególnej wielkości, podanem jest na str.

Do przybliżonego oznaczenia ilości piasku służyć może także sposób Knopa pod ½ a podany; dalej metoda A. Müller'a z kwasem fosforowym (por. pod „Badanie kamieni i produktów z ich zwietrzenia powstałych"). Dokładne oznaczenie ilości piasku równie jak i rozdzielenie piasku kwarcowego od krzemianów jest tylko możebnem p

rozbiór chemiczny; (por. str).

b. Petrograficzne oznaczenie grubszych cząstek ~~stanowiących~~ składających mięszaninę piasku.

Mechanicznie oddzielone grubsze części mięszaniny piaskowej zawierają w sobie prócz piasku kwarcowego bardzo różnorodne składniki, których petrograficzne oznaczenie ważnem jest nietylko z geologicznych względów na pochodzenie i utworzenie się gruntu, lecz także i z agronomicznych a to w celu ocenienia gruntu jako podłoża żywiącego rośliny. Do pewnego stopnia wyjaśnić sobie można naturę cząstek tej mięszaniny, zwilżając wodą odsiany wz. odszlamowany piasek, wybierając przy użyciu lupy i szczypczyków jednorodne części składowe i badając je co do barwy, połysku, twardości — najlepiej podług skali twardości Mohs'a — łupliwości, topliwości i własności magnetycznych; małe wapienie rozpoznaje się potem, że wywięzują kwas węglowy z rozcieńczonym kwasem solnym.

Dalszy ich rozdział można uskutecznić ~~dając je do c-i-e-c-z-y~~ (przez umieszczenie ich w ~~cieczy~~ c-i-e-c-z-a-c-h) (g-a-t-u-n-k-o-w-o b-a-r-d-z-o c-i-ę-ż-k-i-c-h.

Thoulet przyrządza w tym celu rozczyn o c.g. 2·77 (przy 11–15° C.) przez dodawanie do wody na przemian jodku rtęciowego i jodku potasowego, i w tym rozczynie uskutecznia rozdział wszystkich ciał posiadających wyższy ciężar gatunkowy; przez (odpowiednie) rozcieńczanie roztworu tego można także ~~od siebie~~ rozdzielić ciała (posiadające) niższy ciężar gatunkowy.

Goldschmidt rozpuszcza (w tym celu) 210 g jodku potasowego i 280 g jodku rtęciowego w 25 cc przekroplonej i otrzymuje rozczyn o c.g. 3·196, w którym np. pływa już fluszpat (c.g.

3·1 – 3·2).

Rohrbach bierze 100 cz. jodku barowego i 130 jodku rtęciowego na 20 cc wody, ogrzewa na łaźni olejnej do 150 – 200° C. i przesącza; otrzymany rozczyn ~~ma~~ posiada c.g. 3·39 i na nim pływa topas.

Przez Klein'a polecanym był borowolframian kadmowy, który topi się w swej wodzie krystalicznej przy 75° C. i daje rozczyn o c.g. 3·3 – 3·6, ~~lecz~~ szkodliwie jednak wpływa na wygłany i siarczki.

Przy pomocy podobnych rozczynów *) z uwzględnieniem niżej podanych c.g. można rozdzielać i oznaczać osobne części z odsianego lub odszlamowanego piasku. Ciężary gatunkowe niektórych minerałów są następujące:

gips	2·2 – 2·4	~~mika potasowa~~		
ortoklaz	2·53 – 2·58	~~augit~~	mika potasowa	2·76 – 3·1
albit	2·62 – 2·67	~~turmalin~~	augit	2·88 – 3·5
oligoklaz	2·63 – 2·68	~~blenda rogowa~~	turmalin	2·94 – 3·24
kwarc	2·65	~~fluspat~~	blenda rogowa	2·9 – 3·3
szpat wapienny	2·65 – 2·80	~~rutyl~~	fluspat	3·1 – 3·2
anortyt	2·67 – 2·76	~~baryt~~	rutyl	4·2 – 4·8
mika magnezyowa	2·74 – 3·13	~~piryt~~	baryt	4·3 – 4·7.
			piryt	4·9 5·2

magnetyt = żelaziak magnetyczny .. 4·9 – 5·2.

*) Thoulet i Brögger zaprowadzili do tego rodzaju badań osobne przyrządy wz. lejki rozdzielające (por. Wahnschaffe: Anleitung zur wissensch. Bodenuntersuchung. Berlin 1887. str. 80 i 81.).

IV. Rozbiór chemiczny.

Celem chemicznego rozbioru gruntu jest ilościowe oznaczenie pojedyńczych chemicznych pierwiastków wz. ciał stanowiących pożywienie roślin. Przy jednostajnym gruncie możnaby bardzo szybko oznaczyć ilość pojedyńczych chemicznych składników w ten sposób, że z jednej strony w celu oznaczenia kwasu krzemowego, gliny, tlenku żelaza, manganu, wapnia, magnezyi rozkwasza się grunt z węglanem sodowym (na 1-2 g gruntu przypada 5-6 krotna ilość bezwodnego węglanu sodowego), po- tem grunt poddaje się na działanie kwasu fluorowego (po wyżarzeniu) w celu oznaczenia alkaliów (potasu i sody). W ten sposób postępując nie otrzymuje się jednak jasnego obrazu co do formy, w jakiej pojedyńcze pierwiastki są w gruncie zawarte.

W celu lepszego oceniania chemicznego złożenia gruntu poddaje się go stopniowo działaniu:

1. Słabszych kwasów (kwasu solnego),
2. rozcieńczonego kwasu siarkowego,
3. kwasu fluorowego.

Jako słabszych kwasów używa się prócz kwasu solnego (na zimno i w ciepłocie wrzenia) takie wody zawierającej k-w-a-s w-ę-g-l-o-w-y lub o-c-t-o-w-y, które to rozcieńczy mają dawać pewną podstawę co do oceniania ilości w gruncie zawartych mineralnych ciał pożywnych w formie łatwej do przyswojenia przez rośliny. Jakkolwiek tak nie jest i prawie być nie może, albowiem przy rozpuszczaniu się ciał pożywnych w gruncie nie należy brać w rachubę samej tylko wody zawierającej w rozpuszczeniu kwas węglowy lub kwas próchnicowy, lecz także wzajemne działanie pomiędzy korzeniami ro-

ślin wz. ich wydzielinami a czynnikami gruntu, to badanie gruntu różnie silnemi roz-
czynnikami może przyczynić się do wykazania pewnych oznak gruntu.

1. Traktowanie gruntu słabemi kwasami.

a. Wodą zawierającą w rozpuszczeniu kwas węglowy.

1500 g na powietrzu wysuszonego gruntu oblewa się we flaszce dobrze zatkać się dającej 6000 cc wody do 1/4 nasyconej kwasem węglowym — uwzględniając już będącą i przy 100° C. zulatniającą się ilość wody — i silnie skłóca. Wodę nasyconą do 1/4 kwasem węglowym przysposabia się w ten sposób, że 1500 cc wody w zwykłej ciepłocie i przy średniem ciśnieniu powietrza nasyca się zupełnie kwasem węglowym i potem rozcieńcza 4500 cc wody.

Grunt ~~pozostaje~~ moczy się we wodzie przez trzy dni, przez który to czas flaszkę często i regularnie wytacza się na miękkiej podkładce; poczem 2/3 cieczy mianowicie 4000 cc — odpowiadających 1000 gm gruntu zlewa się o ile możności czysto z nad osadu albo ściąga lewarkiem, ~~przez 24 godzin w spokoju pozostawia~~ odstawia w miejsce spokojne na 24 godzin (i przesącza przez podwójny sączek (podczas przesączania należy lejek nakrywać płytą szklanną).

Jeżeli przesącz nie jest dostatecznie czystym, to podparuwuje się go z dodatkiem kwasu solnego do 300–400 cc, odsącza od wydzielonej gliny i uzupełnia potem wodą używaną do opłókiwania do 500 cc. Jeżeli grunt ma być więcej razy wytrawiany wodą x) zawierającą kwas

x) Ulbricht (Landw. Versuchsst. V str. 200) i W. Wolff i Jani (Landw. Jahrbücher 1873. II str. 392) znaleźli, że I wyciąg przyrządzony z wodą zawierającą CO_2 ma w sobie wprawdzie więcej ciał pożywnych dla roślin, niż następne wyciągi, że jednak przy II i III wyciągu przy użyciu zawsze jednakowych ilości wody, otrzymuje się prawie stałą ilość rozpuszczonych ciał, która zdaje się być w związku z chemicznem złożeniem gruntu i jego zawartością w ciała pożywne, jak również i z jego urodzajnością dłużej trwającą.

węglowy, to odlane 4000 cc uzupełnia się przez równą ilość innej wody nasyconej do 1/4 CO_2, odstawia ~~się~~ znowu na 3 dni, podczas których często się naczynie wytacza, po upływie tego czasu odlewa znowu 4000 cc i powtarza tę czynność 3 i 4, albo nawet podług okoliczności i więcej razy.

Pewna część przesączu np. 1000 cc = 250 g ziemi służy do odznaczania pojedyńczych części składowych według sposobu opisanego niżej przy wyciągach przysposobionych z kwasem solnym.

Jeżeli zachodzi potrzeba oznaczania części składowych rozpuszczalnych także i w wodzie zawierającej kwas octowy, to 1500 g gruntu poddaje się na działanie 6000 cc wody zawierającej 1,2 albo 5% kwasu octowego, odsącza ~~się~~ również 4000 cc i w 500 albo według potrzeby w 1000 cc oznacza pojedyńcze składniki.

b. Traktowanie gruntu zimnym zgęszczonym kwasem solnym.

Na 450 g na powietrzu wysuszonego gruntu nalewa się w obszernej, szklanną zatyczkę mającej flaszce 1500 cc zgęsz. c-z-y-s-t-e-g-o kwasu solnego c.g. 1·15 i pozostawia (często kłócąc) przez 48 godzin przy zwykłej ciepłocie (14–18 °C). Poczem odsącza się 1000 cc (odpowiadających 300 g ziemi) a krotne części tego przesączu (200 cc odpowiadających 60 g gruntu) używa się do oznaczenia pojedyńczych składników (podwójną zaś ilość x) do oznaczenia kwasu fosforowego, kwasu siarkowego i alkaliów).

c. Traktowanie gruntu gorącym zgęsz. kwasem solnym.

x) W celu oznaczenia wapna przy gruntach obfitujących w wapno używa się odpowiednio mniejszej ilości cieczy.

Na 150 g na powietrzu wysuszonego gruntu x) nalewa się w obszernej kolbie szklannej 300 cc c-z-y-s-t-e-g-o kwasu solnego o c.g. 1·15, ogrzewa aż do wrzenia wśród częstego mięszania całej masy, utrzymuje w stanie wrzenia dokładnie przez przeciąg jednej godziny, rozcieńcza potem prawie podwójną ilością wody wrzącej i po krótkim przeciągu czasu przesącza przez dostatecznie wielki, w dolnej części podwójny sączek. Na nierozpuszczoną resztę ~~wśród kłócenia~~ ~~z grubszemi cząstkami~~ nalewa się jeszcze trzy razy gorącej wody poczem (wśród kłócenia przenosi się ją) ~~się przenosi ją~~ na sączek ~~wśród kłócenia~~ wraz z grubszemi cząstkami i następnie gorącą wodą opłukuje aż do zniknięcia oddziaływania chlorowego.

Ażeby uniknąć wydzielania się w przesączu kleistej organicznej materyi dodaje się zaraz z początku do kwasu solnego cokolwiek kwasu azotowego.

Cały przesącz (rozczyn kwaśny i woda do opłókiwania użyta) podparowywa się z dodatkiem małej ilości kwasu azotowego aż do ~~pozostałości~~ 1000 cc a 200 cc (= 30 g gruntu) (albo podwójną ilość do oznaczenia kwasu fosforowego, kwasu siarkowego i alkaliów) używa się do oznaczenia pojedyńczych części składowych.

Badanie powyższych rozczynów (z wodą zawierającą kwas węglowy, z zimnym i z gorącym kwasem solnym) na pojedyńcze części składowe, uskutecznia się zgodnie według następujących,

x) Przy odmianach gruntu i kamieniach obfitujących w wapno używa się do tego pozostałości po ~~badaniu~~ traktowaniu z-i-m-n-y-m kwasem solnym; w tym wypadku cała zimna, kwas solny zawierająca ciecz odsącza się, pozostałość wymywa i poddaje dalej na działanie gorącego kwasu solnego.

xx) W celu przyspieszenia przesączania można najdrobniejsze cząstki z tej pozostałości odszlamować gorącą wodą, przenieść najpierw grubszy piasek na sączek, a potem dopiero wlać odszlamowane miałkie cząstki.

~~polecenia godnych sposobów~~ wypróbowanych sposobów.

Badanie kwaśnych rozczynów.

α. Oznaczenie rozpuszczonego kwasu krzemowego (i rozłożonej próchnicy).

Powyższe rozczyny kwaśne albo dopiero kwasem solnym zakwaszone podparowywa się do suchości na polewanej parowniczce porcelanowej na łaźni wodnej, przyczem przy końcu podparowywania dodaje się małą ilość zgęsz. kwasu azotowego dla rozłożenia ciał organicznych jakoteż i tlenku żelazawego. Pozostałość suchą zwilża się jeszcze raz zgęsz. kwasem azotowym i podparuwuje znowu do suchości. W celu wypędzenia zaś kwasu azotowego zwilża się pozostałość znowu kwasem solnym, podparuwuje go na łaźni wodnej, suchą pozostałość zaś ogrzewa się przez pewien czas na łaźni powietrznej i ługuje ją nakoniec gorącą (wodą zakwaszoną kwasem solnym.) ~~kwas solny zawierającą wodą~~. W stan nierozpuszczalny przeprowadzony kwas krzemowy odsącza się, wymywa, wyżarza i waży. Przesączu używa się do oznaczania powstałych części składowych x).

x) Ponieważ przy gruntach obfitujących w próchnicę organiczne ciała przez wyparowanie z wodą królewską niedokładnie się rozkładają i przeszkadzają strącaniu wodników, równie jak i fosforanu żelazowego i glinowego, to rozczyn wyparuwuje się prawie do suchości na szalce platynowej, potem zaprawia czystym ługiem potasowym w nadmiarze, całość wyparowywa do suchości z małą ilością węglanu sodowego i saletry i żarzy aż do rozłożenia się ciał organicznych. Pozostałość rozmiękcza się we wodzie, część rozpuszczoną odlewa do kolbki, a część w wodzie nierozpuszczalną — po przeniesieniu do szklannego albo porcelanowego naczynia — ogrzewa z kwasem solnym aż do rozpuszczenia i miesza z poprzednim rozczynem. W jednej połowie oznacza się tlenek żelazowy, glin, manganez, wapno i magnezyę, w pozostałej zaś kwas fosforowy. —

Kwas siarkowy i alkalia oznacza się w rozczynie przysposobionym w sposób powyżej pod α podany.

β. Oznaczenie tlenku żelazowego, glinu i kwasu fosforowego.

1. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e (o-g-o-l-n-e-j i-l-o-ś-c-i.) ~~i-c-h-r-a-z-e-m~~. Od kwasu krzemowego odsączona ciecz, odpowiadająca 30 albo 60 lub 255 g. gruntu zobojętnia się w przybliżeniu przez dodawanie małych ilości węglanu sodowego aż do wystąpienia słabego zmętnienia, poczem ponownie wyjaśnia przez dodanie (wśród mięszania) kilku kropel kwasu solnego, ogrzewa aż do zawrzenia, dodaje w nadmiarze octanu sodowego i gotuje przez pewien czas dla wydzielenia prócz kwasu fosforowego także całej ilości tlenku żelazowego i glinu jako octanów zasadowych.

Ażeby wszelki ślad manganezu oddzielić od tlenku żelazowego i od innych ciał, rozpuszcza się odsączony osad znowu w kwasie solnym i strąca jeszcze raz octanem sodowym, przesącza, wymywa dobrze i zlewa razem oba przesącze i opłóczki.

Odsączony i wymyty osad jeszcze wilgotny rozpuszcza się w kwasie siarkowym a otrzymany rozczyn dzieli się na dwie części; jedną połowę strąca się amoniakiem, osad odsącza i waży jako $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$; druga połowa służy

2. do o-z-n-a-c-z-e-n-i-a t-l-e-n-k-u ż-e-l-a-z-o-w-e-g-o.

Rozczyn kwasem siarkowym uskuteczniony wlewa się do kolbki, przez ciecz przeprowadza przez niejaki czas CO_2 dla wypędzenia powietrza i ~~siarczynu sodowego~~ (tlenek żelazowy) zredukuwuje ×) cynkiem (albo siarczynem sodowym) na tlenek żelazawy, który w oziębionej cieczy oznacza się za pomocą miareczkowanego 1/10 norm. rozczynu kameleonu.

Jeżeli ~~się~~ do redukcyi używa się siarczynu sodowego, to po skończonej redukcyi tlenku żelazowego należy ciecz tak długo gotować, ~~aż~~ dopóki zupełnie wydalonym nie zostanie nadmiar kwasu siarkowego

×) W cieczy tej nie może być nawet śladu kwasu azotowego (Zeitschrift für anal. Chemie VI. 110)

potem dopiero do cieczy zmieszać można ilość żelaza miareczkowanym roztworem kameleonu. — Przedstawiony roztwór nie powinien zmieniać się z powietrzem. —

W celu sprowadzenia miareczki roztworu kameleonu, rozpuszcza się albo 1 gr. Dobrego, skmirglem oczyszczonego miękkiego drutu żelaznego w rozcieńczonym kwasie siarkowym, albo odpowiednią ilość podwójnej soli żelazowej (krystalicznego siarczanu żelazowo-amonowego, zawierającego dokładnie 1/7 swego ciężaru żelaza metalicznego) w wodzie zawierającej małą ilość kwasu siarkowego, przyczem zapobiega się przystępowi powietrza atmosferycznego przez przeprowadzenie przez ciecz strumienia kwasu węglowego.

W roztworach w-o-d-n-y-c-h wz. przysposobionych z w-o-d-y z-a-w-i-e-r-a-j-ą-c-a k-w-a-s w-ę-g-l-o-w-y nie strąca się wprost $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ (jak opisanem jest pod β 1), lecz dodaje się do nich małą ilość barytu rozcieńczonego, dokładnie miareczkowanego roztworu chlorku żelazowego, potem ogrzewa i strąca amoniakiem (przez dodanie go) ~~dopiero~~ (w małym nadmiarze. Osad zaraz po wmyciu rozpuszcza się na sączku znowu w rozcieńczonym kwasie solnym, jeszcze raz z roztworu wydziela amoniakiem, dobrze wymywa i waży po wysuszeniu i wyżarzeniu, przyczem (od całej ilości) należy dojąć ilość dodanego tlenku żelazowego pod postacią chlorku żelazowego. Odważoną pozostałość rozpuszcza się w dymiącym kwasie solnym, roztwór ostrożnie wyparowuje (do) suchości, suchą masę wystawia ~~się~~ w kwasie azotowym ~~się~~ do zanikniecia woni chloru i używa (oznaczenia kwasu fosforowego za pomocą ~~roz~~ molibdenianu amonowego (β 3).

Ilość tlenku żelaza i glinu zawartych w wodnym wyciągu z ziemi jest zazwyczaj tak nieznaczna, że prawie nie ma potrzeby oznaczania tych ciał ilościowo — wyjąwszy przypadku, jeżeli grunt do badania przeznaczony, jest kwaśnym i (obficie) próchni-

~~=~~ cę, albo jeżeli się przy pierwsze obecność jakichkolwiek połączeń żelazawych; — często nie zachodzi zatem potrzeba ~~żarzenia~~ i odważania osadu amoniakiem wytrąconego, lecz można go wprost rozpuścić w kwasie azotowym i użyć do oznaczenia kwasu fosforowego. Chlorek żelazowy dla pewności do cieczy dodany powoduje, że cała ilość zawartego kwasu fosforowego przechodzi w osad sprawiony amoniakiem; jeżeliby zaś w pojedyńczych wypadkach ~~z ziemi wody~~ (pewna) ~~wyciąg~~ rozpuszczała z ziemi ~~wyciąg~~ (nieznaczna ilość żelaza, to niepotrzebnem jest dalsze dodawanie żelaza. Amoniakiem ~~wytrącony~~ zwrócony osad musi być ponownie rozpuszczony w kwasie solnym, ponieważ pierwszy osad zawierać może bardzo łatwo małą ilość kwasu siarkowego i węglanu wapniowego, dodatek zaś kwasu solnego tęższy w sobie pewne niedogodności w przypadku, gdyby się później oznaczało alkalia w tejże samej cieczy.

3. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o. Równie wielką ilość pierwotnej cieczy, odpowiadającą 30 albo 60 lub też 250 g gruntu bada się w sposób przez ~~x~~ wskazany a pozostałą ciecz po wydzieleniu ~~si~~ kwasu krzemowego, zawierającą kwas chlorowodorowy, zaprawia się najpierwej amoniakiem, potem kwasem octowym i wreszcie strąca molibdenianem amonowym. Ciecz ogrzewa się (w sprzyjające miejsce na 6–12 godzin) ~~przez~~ do temperatury 40–60 °C. i postępuje ~~się~~ z nią dalej w sposób poniżej przy nawozach mieszanych.

Ilość gliny (Al_2O_3) wynajduje się ~~odejmując~~ odejmując sumę ciężarów kłonku żelazowego ($Fe_2O_3 - \beta_2$) i kwasu fosforowego ($P_2O_5 - \beta_3$) od całej wagi osadu znalezionego przez β_1.

Roztwór po odłączeniu z niego kwasu krzemowego, uwolnić można łatwo od przeważnych ilości żelaza i to przed strąceniem kwasu fosforowego, ogrzewając do wrzenia chlorowodorowy roztwór w szklanej kolbce, oddalając potem płomień i dodając tak długo roztworu siarczynu sodowego, dopóki nie zniknie barwa cieczy. Potem gotuje się (aż do za-

niknięcia woni kwasu siarkawego, ~~jeszcze~~ obecny wolny kwas solny zobojętnia prawie zupełnie węglanem sodowym, ciecz przez krótki czas zagotowuje, dodaje do niej kilka kropel wody chlorowej i strąca octanem sodowym. Tak utworzony osad zawiera bardzo małą ilość tlenku żelazowego, tylko glin i całą ilość kwasu fosforowego.

Ten osad rozpuszczony w małej ilości kwasu solnego bada się w sposób powyżej podany.

W pewnych warunkach należy najpierwej oddzielać żelazo, ponieważ wielkie ilości tlenku żelazowego obok małych ilości kwasu fosforowego utrudniają strącenie ~~tego ostatniego~~ kwasu zapomocą rozczynu molibdenowego.

Sposób przyrządzania rozczynu kwasu molibdenowego zob. przy końcu „Rozczyn" N. 9.

M. Märcker pojedyńczo i szybko oznacza k-w-a-s f-o-s-f-o-r-o-w-y w następujący sposób, w wypadku gdzie się rozchodzi o wykazanie ~~jego~~ s-a-m-e-g-o przez się kwasu: (w tym celu) 25 g gruntu gotuje się przez pół godziny z 20 cc dymiącego kwasu azotowego i 50 cc zgęsz. kwasu siarkowego, otrzymamy rozczyn po oziębieniu rozcieńcza się do 500 cc; 100 cc cieczy = 5 g gruntu przesyca się amoniakiem, ponownie słabo zakwasza, po oziębieniu zaprawia 50 cc rozczynu cytrynianu (przysposobionego podług Märcker'a, por. „Rozczyn" N. 13) i 25 cc mięszanki magnezyowej, pół godziny porusza w odpowiednim przyrządzie i odsącza dopiero po 24 do 48 godzinnem odstaniu się.

γ. Oznaczenie manganezu.

W cieczy pozostałej po odsączeniu tlenku żelaza i glinu słabo kwaśnej od kwasu octowego i zagęszczonej cokolwiek, tylko nie nadmiernie, wykrywa się manganez przez

dodawanie przy miernem ogrzaniu ~~albo~~ podchlorynu sodowego, albo przez przeprowadzanie gazu chloru przez ciecz ogrzaną na 60–70 °C. aż do nasycenia ~~się~~ ~~tejże~~ cieczy tym gazem.

W tym wypadku ciecz ~~przytem~~ równocześnie nie może zawierać nawet śladu soli amonowej (ze względu na tworzenie się trójchlorku azotu). Jeżeli używa się podchlorynu sodowego albo roztworu bromu w ługu sodowym, to można przez to zobojętnić kwas; dalsze dodawanie kwasu jest zatem koniecznem i trzeba uważać, aby ciecz pozostawała zawsze słabo kwaśną.

Manganez pod działaniem chloru wydziela się jako brunatno czarny nadtlenek; potem odsącza się go, dobrze wymywa, po wyschnięciu możliwie najdokładniej oddziela od sączka, ~~który się~~ sączek spala a osad wraz z popiołem rozpuszcza ~~się~~ w kwasie solnym. Tak otrzymany roztwór, po odparowaniu większej części kwasu solnego, rozcieńcza się wodą, przesyca słabo węglanem amonowym, poczem na 12 godzin w ciepłe miejsce odstawia, strącony węglan manganezu odsącza, gorącą wodą wymywa a po spaleniu sączka żarzy aż do stałego ciężaru i pozostałość obrachuwuje jako tlenek manganezowo-manganezawy.

Przy używaniu węglanu sodowego w miejsce węglanu amonowego przesącz i wodę do opłókiwania użytą podparowywa się do suchości, pozostałość wodą wyciąga a przytem nierozpuszczone kłaczki będące tlenkiem manganezu na osobny sączek zbiera, wymywa i wyżarza z głównym osadem; wyżarzoną masę wyciąga się jeszcze wrzącą wodą, na małym sączku wymywa i wyżarza znowu aż do stałego ciężaru.

Manganez najdogodniej strącać można w-o-d-ą b-r-o-m-o-w-ą. Strumień powietrza, wytworzony przez miech poruszany wodnym młynkiem, ~~przechodzi~~ przeprowadza się przez flaszkę, jakiej się do opłókiwania gazów używa, która zawiera wodę bromową i brom,

12.

~~stąd zaś~~ zkąd obciążony parą bromu przez możliwie najkrótszy kawałek rurki kauczukowej do drugiej rurki szklannej, osadzonej w zatyczce kauczukowej, mającej dwa otwory, dostaje się do silnie amoniakiem zaprawionego, niezagęszczonego roztworu manganezu, znajdującego się w wielkiej kolbie Erlenmeyer'a. Skoro w cieczy okażą się ostro oddzielające się brunatno-czarne kłaczki osadu manganezowego a ciecz w świetle przepuszczonem będzie mieć barwę jeszcze brunatną aż do żółtawej, to strącenie będzie ukończonem. Nawet po ukończeniu strącania ciecz musi jeszcze zawierać amoniak, dla tego jeszcze przedtem dodaje się go w średnim nadmiarze. W przeciwnym razie należy się obawiać albo, że utwory się trójbromek azotu, albo że strącanie nie będzie dokładnem. W zasadzie do strącenia nawet dosyć znacznych ilości manganezu wystarcza, aby powietrze przeprowadzać przez 15–20 minut. Po ukończonem strącaniu flaszkę z bromem zamienia się na inną, zawierającą wodę i amoniak i przez nią przepuszcza się silny prąd powietrza przez 15 minut dla wypędzenia przytrzymanego gazu, przez co też osad staje się drobno kłaczkowatym i szybko na dnie osiada. Poczem ciecz przesącza się, osad wymywa zimną wodą i z nadtlenkiem manganezu postępuje się w dalszym ciągu w sposób powyżej opisany.

δ. Oznaczenie wapna.

Odsączoną ciecz od nadtlenku manganezu ogrzewa się aż do wrzenia, zobojętnia (jeżeli manganez był strąconym z roztworu kwaśnego) amoniakiem, strąca wapno szczawianem amonowym w ciepłocie wrzenia, odstawia na 12 godzin, odsącza, wymywa gorącą wodą i waży albo:

1. jako w-ę-g-l-a-n w-a-p-n-i-o-w-y ($CaCO_3$), spalając szczawian wapniowy nad zwykłym płomieniem Bunsen'a. Tak utworzony węglan wapniowy nie utraca kwasu węglowego podczas słabego żarzenia. Dla pewności jednak dodaje się kilka małych kawałeczków węglanu amonowego do tygielka i przykryty tygielek ogrzewa tak długo, aż ciężar węglanu wapniowego nie zmieni się przy powtó-

rzonej operacyi; albo:

2. jako s-i-a-r-k-a-n w-a-p-n-i-o-w-y ($CaSO_4$). W tym celu dodaje się do szczawianu wapniowego kwasu siarkowego i ponownie wyżarza. Można też węglan wapniowy łatwo w siarkan przemienić przez ogrzewanie z siarkanem amonowym; albo też całkiem pojedyńczo:

3. jako t-l-e-n-e-k w-a-p-n-i-o-w-y (CaO). W tym celu wyżarza się szczawian wapniowy w tygielku, nad miechem aż do stałego ciężaru i to podług ilości przez 10-15 minut.

Jeżeli obok wapna znajduje się także magnezya w większej ilości, to potrzeba rozpuścić na sączku szczawian wapniowy i z roztworu tego jeszcze raz strącić wapno przez dodanie małej ilości szczawianu amonowego; i przez przesycenie cieczy amoniakiem; ciecze odsączone od obu osadów zbiera i zlewa się razem.

E. Oznaczenie magnezyi.

Przesącz od szczawianu wapniowego podparowywa się, jeżeli tego zachodzi potrzeba, poczem w oziębionym roztworze strąca ~~się~~ magnezyę fosforanem sodowym albo lepiej podług Mohr'a fosforanem sodowo-amonowym. Przez silne poruszanie cieczy przyspiesza się wydzielanie osadu, dodaje potem 1/3 cz. objętości amoniaku o c.g. 0·96 i odstawia na 12 godzin w chłodne miejsce. Poczem przesącza się, wodą z amoniakiem wymywa (1 cz. amoniaku o c.g. 0·96 — i cz. 3 wody), osad wysusza, początkowo do białości wypala nad zwykłym płomieniem, potem przez 5 minut nad miechem żarzy i odważa jako pyrofosforan magnowy ($Mg_2P_2O_7$).

Jeżeliby w wyżarzonym pyrofosforanie magnowym znajdowały się jeszcze cząstki zwęglone, to można je oddalić przez dodanie małej ilości kwasu azotowego lub azotanu amonowego, przyczem z początku należy ogrzewać bardzo wolno i ostrożnie.

Gdy w w-o-d-n-y-m wyciągu z gruntu oznacza się wszystkie składniki, to zle

wa się razem wszystkie przesącze i wody używane do opłukiwania po dokonanem strącaniu amoniakiem (Fe_2O_3, Al_2O_3 P_2O_5) i w nich podczas ogrzewania cieczy aż do wrzenia strąca się wapno czystym szczawianem amonowym.

Po oddzieleniu wapna podparowywa się ciecz do małej objętości, kwasem solnym słabo zakwasza i strąca na gorąco kwas siarkowy rozczynem chlorku barowego, osad jednak odsącza i wymywa dopiero po ostygnięciu cieczy.

Przesącz nasyca się amoniakiem, dodaje węglanu amonowego, wytrawia w miernem cieple, oddziela utworzony osad, przesącz wyparowywa do suchości i w celu oddzielenia magnezyi od alkaliów postępuje z pozostałością jak jest podanem pod J_2.

Ciało w wodzie nierozpuszczalne, otrzymane przez działanie kwasu szczawiowego na lekko wyżarzony osad, wytrawia się w kwasie solnym, z tak otrzymanego rozczynu wydziela się małe ilości barytu kwasem siarkowym, poczem rozczyn przesyca amoniakiem (dla wydzielenia przypuszczalnych śladów glinki), zaprawia małą ilością szczawianu amonowego (dla wydzielenia śladów wapna) i strąca ostatecznie magnezyę fosforanem sodowym.

Ten osad wymyty wodą zaprawioną amoniakiem, wyżarzony i odważony służy dopiero do obrachowania magnezyi. Osad zrządzony węglanem amonowym bada się również na magnezyę, a to po rozpuszczeniu go w kwasie solnym, oddzieleniu baryty kwasem siarkowym itd.

J. Oznaczenie kwasu siarkowego i alkaliów.

Z trzecią porcyą pierwotnej cieczy postępuje się w sposób podany pod α a otrzymany rozczyn zawierający kwas solny po odsączeniu wydzielonego kwasu krzemowego służy:

1. d-o o-z-n-a-c-z-e-n-i-a k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o. Do cieczy dodaje się najpierwej amoniaku, potem ~~[illegible]~~ kwasu solnego (bo obecność chlorku amonowego przyspiesza osadzanie

się siarkanu barowego), ogrzewa ją do wrzenia, strąca kwas siarkowy gorącym rozczynem chlorku barowego, gotuje jeszcze przez pewien czas i pozostawia w ciepłem miejscu przez 12–24 godzin,x) sącz osad omywa dobrze początkowo ciepłą, kwasem solnym zakwaszoną wodą, potem zaś czystą wodą przekroploną, suszy, żarzy i odważa.

Siarkan barowy (sączek spala się osobno) zwilża się po wyżarzeniu kwasem azotowym i jeszcze raz wyżarza po wyparowaniu kwasu. Pozostałość nie powinna oddziaływać zasadowo; jeżeli zaś podobny przypadek zachodzi, to należy wytrawiać ją w rozcieńczonym kwasie solnym, rozczyn prawie do suchości wyparować i po dodaniu wody oddzielić jeszcze małe ilości siarkanu barowego.

2. d-o o-z-n-a-c-z-e-n-i-a a-l-k-a-l-i-ó-w. Ciecz odsączona od siarkanu barowego strąca się podczas ogrzewania amoniakiem i węglanem amonowym xx), wytrawia przez dłuższy czas, przesącza a osad wymywa gorącą wodą aż do zniknięcia oddziaływania chlorowego.

Przesącz wlewa się albo na dużą parownicę platynową, albo, jeżeli takiej nie ma, na polewaną parownicę porcelanową i wyparowywa na łaźni wodnej do suchości; wysuszone sole amonowe przenosi się na małą parownicę platynową i ostrożnie wypędza nad wolnym ogniem. Po ostygnięciu spłukuje się z parownicy pozostałe resztki gorącą wodą na

x) W razie obecności tylko małych ilości kwasu siarkowego w gruncie potrzeba dłuższego czasu do wydzielenia się $BaSO_4$. Przy gruntach o-b-f-i-t-u-j-ą-c-y-c-h w ż-e-l-a-z-o dobrze jest tlenek żelazowy najpierwej oddzielić amoniakiem i potem w rozczynie zakwaszonym kwasem solnym strącać kwas siarkowy.

xx) Ten osad po rozpuszczeniu w kwasie solnym może być użyty do ponownego oznaczenia P_2O_5. W czasie obecności większych ilości wapna dodaje się najpierwej amoniaku w małym nad-

drugą parownicę, dodaje cokolwiek ch. cz. kwasu szczawiowego i na łaźni wodnej wyparowywa do suchości. Dobrze wysuszoną pozostałość ostrożnie i długo się wyżarza a to w celu wypędzenia nadmiernego wolnego kwasu szczawiowego i dla przemienienia szczawianów w węglany. W ten sposób oddziela się alkalia od magnezyi, jak również także od małych ilości wapna, baryty, manganu, glinu itp. Pozostałość po wyżarzeniu rozpuszcza się w małej ilości gorącej wody, przesącza, odmierzoną ilością wody wymywa, przesącz zaś jeszcze raz w parownicy platynowej wyparowywa z kwasem szczawiowym, dostatecznie wyżarza, ponownie rozpuszcza w małej ilości wody gorącej, odsącza i wymywa. Poczem ciecz zakwasza się ~~go~~ kilku kroplami kwasu solnego, na parownicy platynowej, ~~która była~~ poprzednio wyczyszczonej, wyżarzonej i odważonej, wyparowywa do suchości, pozostałość ostrożnie a miernie wyżarza i waży ogólnie jak chlorki alkaliów.

Zamiast kwasu szczawiowego użyć także można szczawianu amonowego. Rozumie się samo przez się, że kwas szczawiowy musi być chemicznie czysty i wolny od alkaliów. Aby otrzymać taki kwas szczawiowy, należy na gorąco nasycony, wodny roztwór kwasu szczawiowego handlowego (który często zawiera potas) ostudzić wśród nieustannego mięszania i w ten sposób otrzymany drobno ziarnisty krystaliczny proszek szybko wysuszyć pomiędzy bibułą. Podług Stolba można jeszcze pewniej oddalić wszelki ślad alkaliów, jeżeli się rozpuści kwas szczawiowy w 10-15% wrzącym kwasie solnym, mięsza ciecz aż do ostudzenia, omyje wydzielone miarze a otrzymany osad używa się do powtórnego oznaczenia fosforu, podczas gdy potem w ogrzanym przesączu strąca się wapno i barytę węglanem amonowym i małą ilością szczawianu amonowego.

kryształy małą ilością wody i wreszcie je przekrystalizuje z czystej wody.

Po odważeniu chlorki alkaliów rozpuszcza się w wodzie; przesącza, jeżeliby roztwór był mętnym, dodaje w dostatecznej ilości chlorku platynowego i wyparowywa na łaźni wodnej do suchości. Na pozostałość wpuszcza się 1-2 krople wody przekroplonej, oblewa alkoholem, roztwór wysuszony (który powinien być silnie żółto zabarwionym) przesącza przez sączek poprzednio wymyty i przy 100°C. wysuszony, sączek wymywa wyskokiem, na wolnem powietrzu od wyskoku a potem przy 100°C. wysusza i wreszcie waży.

Z odważonego chlorku platynowo-potasowego obrachowuje się chlorek potasowy mnożąc go przez 0·305, ilość jego odejmuje się od wyżej sumy chlorków alkaliów i wynajduje w ten sposób ilość chlorku sodowego.

2. Rozpuszczanie w rozcz. kwasie siarkowym pozostałości nierozpuszczalnej w gorącym rozcz. kwasie solnym.

Pozostałość nierozpuszczalną w gorącym rozcz. kwasie solnym nakrywa się bibułą, wysusza na w-o-d-n-e-m p-o-w-i-e-t-r-z-u, od sączka najdokładniej oddziela, sączek zwęglony spala, popiół z niego dodaje do masy na powietrzu wysuszonej i wreszcie całą ilość gruntu odważa. Potem miesza się gruntu starannie i w celu rozpuszczania w rozcz. kwasie siarkowym odważa 1/5 część z całej ilości.

Jeżeli z 150 g. gruntu na powietrzu wysuszonego, użytych do pierwszego rozbioru 141·25 g nie rozpuściło się w gorącym HCl, to 1/5 = 28·25 g; na ilość odpowiada 30 g pierwotnego gruntu. Obrachowując zaś wyniki rozbioru dokonanego przez rozpuszczanie kwasem siarkowym na 28·25 g lecz dla z 30 g to wyniki otrzymuje się wprost w odsetkach pierwotnie użytego gruntu.

Powyższą ilość gruntu na szalce platynowej zarabia się szpatułką platynową na rzadką gęstwę z gęsz. kwasem siarkowym, kwas siarkowy (jak pod 7b) wypędza nad małym płomieniem na łaźni piaskowej albo na płycie asbestowej ~~alabastrowej~~, aż pozostałość zamieni się na suchy i pulchny proszek (co trwa prawie sześć godzin); przy gruntach obfitych w glinę czynność tę powtarza się 2-3 razy. Pozostałość uwolniona od kwasu siarkowego wyparowywa się z kwasem solnym do suchości na łaźni wodnej, ogrzewa przez pewien czas na łaźni powietrznej, miesza z wodą zakwaszoną kwasem solnym, gotuje, przesącza, wymywa i rozcieńcza do 500 cc. W stałej pozostałości znajduje się kwas krzemowy roztworzony z gliny + piasek i krzemiany, w rozczynie zaś roztworzone zasady (glin, wapno, potas itp.).

a. Oznaczenie roztworzonego kwasu krzemowego.

Kwas krzemowy roztworzony z gliny za pomocą kwasu siarkowego można oznaczyć w dwojaki sposób tj. pośrednio i bezpośrednio.

α. P-o-ś-r-e-d-n-i-e o-z-n-a-c-z-e-n-i-e. Wymyty osad suszy się, żarzy i odważa; poczem wsypuje się na obszerną polewaną parownicę porcelanową, gotuje przez 2 godziny z dostateczną ilością rozczynu węglanu sodowego i małą ilością ługu sodowego, przesącza, wymywa, suszy i waży ponownie. Różnica pomiędzy pierwszem a ostatniem ważeniem wykazuje ilość roztworzonego kwasu krzemowego z gliny x), pozostałość zaś ilość kwarców i krzemianów.

x) Ilość ta zawiera w sobie jeszcze i tę ilość kwasu krzemowego, która poprzednio w rozczyn przeszła przez gotowanie z kwasem solnym zgęsz.; zazwyczaj ilość ta jest tylko nieznaczną i wynosi prawie 1/10 – 3/10 %, dla tego też jej się nie uwzględnia i bez znacznego błędu dorachowuje

β. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e b-e-z-p-o-ś-r-e-d-n-i-e. Wymytą pozostałość ~~daje~~ wkłada się wprost do obszernej, polewanej parownicy porcelanowej, gotuje przez 2 godziny z dostateczną ilością rozczynu węglanu sodowego i z małą ilością ługu sodowego, przesącza i wymywa; potem przesącz przesyca się ~~potem~~ kwasem solnym, wyparowywa na łaźni wodnej do suchości, ogrzewa niejaki czas na łaźni powietrznej, otrzymaną pozostałość rozpuszcza w wodzie kwasem solnym zakwaszonej, przesącza, wymywa, i na sączku zebrany kwas krzemowy odważa po wysuszeniu i wyżarzeniu.

Resztę pozostałą po wygotowaniu z rozczynem węglanu sodowego suszy się osobno, żarzy i odważa; pozostawia się ją do dalszego badania na krzemiany przez roztwarzanie jej w kwasie fluorowym (por. niżej pod 3).

b. Oznaczenie roztworzonych zasad.

α. g-l-i-n-u (i t-l-e-n-k-u ż-e-l-a-z-o-w-e-g-o). 100 cc powyższego rozczynu, po zamienieniu tlenku żelazawego w tlenek żelazowy przez zagotowanie z kilkoma kryształkami chloranu potasowego, miesza się z amoniakiem aż prawie do wystąpienia oddziaływania alkalicznego, ogrzewa do wrzenia, przesącza, wymywa, a osad żarzy po wysuszeniu i odważa. Jeżeli ~~na~~ grunt był ~~działał~~ poprzednio wystawiony na działanie gorącego kwasu solnego, to osad składa się najczęściej do kwasu krzemowego w glinie zawartego. Jeżeli ~~ścisło się~~ z całą ścisłością oznacza się glinę względnie kwas krzemowy w glinie zawarty, to odważone 28·25 g. gruntu nierozpuszczalnego w kwasie solnym, wygotowuje się najpierwej z rozczynem węglanu sodowego, wymywa i potem dopiero pozostałość roztwarza kwasem siarkowym. Oznaczenie rozpuszczonego kwasu krzemowego przeprowadza się w sposób podany pod aβ a ilość jego wstawia w rachunek.

prawie z czystego glinu, który jako taki wstawia się w rachunek.

Jeżeli tlenek żelazowy należy osobno oznaczyć, to postępuje się w ten sam sposób z nową ilością (100 cc) roztworu, osad rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym, a w roztworze z tąd otrzymanym oznacza się tlenek żelazowy po zredukowaniu ch. cz. cynkiem w sposób powyżej opisany.

β. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e w-a-p-n-a i m-a-g-n-e-z-y-i. W przesączu (pozostałym po strąceniu glinu amoniakiem) strąca się wapno w sposób wiadomy szczawianem amonowym, a w cieczy od wapna odsączonej magnezyę fosforanem sodowym. Ilość wapna i magnezyi w glinie jest zazwyczaj bardzo małą.

γ. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e a-l-k-a-l-i-ó-w wz. potasu. Gliny zawierają zawsze mniejsze albo większe ilości alkaliów, szczególniej zaś potasu. 200 cc powyższego roztworu ogrzewa się do wrzenia i strąca dostateczną ilością chlorku barowego; po odstaniu się osadu i oziębieniu ~~się~~ cieczy dolewa się ~~zaraz~~ amoniaku i węglanu amonowego,*) odsącza i w celu oznaczenia alkaliów, postępuje w dalszym ciągu w sposób powyżej podany. Zazwyczaj wystarcza oznaczać tylko potas. Suma znalezionych części składowych, zatem roztworzonego kwasu krzemowego + glinu i tlenku żelazowego + wapna + magnezyi + alkaliów wstawia się jako glina w rachunek.

3. Roztwarzanie kwasem fluorowym reszty nierozpuszczonej w kwasie siarkowym.

Pozostała reszta, nierozpuszczalna w zgęsz. kwasie siarkowym, uwolniona od roztworzonego kwasu krzemowego przez gotowanie z węglanem sodowym (por. pod 2 a), skła-

*) Jeżeli ciecz krótko stoi, to na zimno nie następuje wzajemny rozkład pomiędzy siarkanem barowym a węglanem amonowym.

da się przeważnie tylko z piasku kwarcowego i krzemianów; należy ją wysuszyć, zmieszać z popiołem zajerka i potem miałko roztrzeć w moździerzyku agatowym. Do rozkładania używa się jednej dziesiątej części odważonej i miałko roztartej pozostałości albo też jednej piątej części, w razie gdyby grunt obfitował w składniki rozpuszczalne w kwasie solnym i siarkowym i zawierał stosunkowo tylko małą ilość piasku kwarcowego i krzemianów, albo też tylko nie wielką ilość samych krzemianów.

Jeżeli przyjmiemy, że z 28·25 g użytych do rozkładania w kwasie siarkowym (odpowiadających 30 g pierwotnego gruntu) pozostało 24·3476 g (= piasek kwarcowy i krzemiany), to z tej pozostałości odważa się po roztarciu 2·4348 g i one odpowiadają 3 g pierwotnego gruntu (do rozkładania kwasem siarkowym użyliśmy 1/5 cz. pozostałości po kwasie solnym, do rozkładania kwasem fluorowym 1/10 cz. pozostałości po kwasie siarkowym, zatem do ostatniego celu $\frac{1}{5} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{50}$ pierwotnie odważonej ilości gruntu; $\frac{150}{50} = 3$ g). Jeżeli znalezione wyniki obracujemy jak pod 2 tj. zawartość potasu wz. feldszpatu nie dla odważonych 2·4348 g, lecz dla 3 g, to otrzymamy ilość wprost w odsetkach pierwotnego gruntu i unikniemy zbędnego przeliczkowywania.

P-o-z-t-a-w-a-r-z-a-n-i-e k-w-a-s-e-m f-l-u-o-r-o-w-y-m uskutecznia się albo za pomocą c-i-e-k-ł-e-g-o tj. rozpuszczonego albo za pomocą g-a-z-o-w-e-g-o kwasu fluorowego.

W pierwszym wypadku wsypuje się powyższą pozostałość do platynowego tygielka, zwilża ją wodą i oblewa silnym kwasem fluorowym. Potem nakrywa się tygielek i odstawia na dwa lub trzy dni, przez przeciąg tego czasu często miesza szpatułką platynową, dopóki masa nie zamieni się na gęstwę jednostajną. Po zmieszaniu z wodą wyparowywa się ją do suchości, wśród nieustannego mieszania w celu wypędzenia utworzonego kwasu krzemofluorowodorowego, pozostałość zwilża znów kwasem siarkowym i wypędza go przez ogrzewanie nad małym płomieniem brzegu

skośno ustawionego tygielka. Suchą masę, uwolnioną od nadmiernego kwasu siarkowego, ługuje się gorącą wodą zawierającą kwas solny, spłukuje z tygielka do kubka szklannego i ogrzewa do wrzenia. W wypadku, gdy się wszystko nie rozpuści, ciecz należy przesączyć, pozostałość 2 lub 3 razy poddać jeszcze na działanie kwasu fluorowego a rozczyny przysposobione z kwasem solnym zmięszać z pierwszym rozczynem.

Roztwarzanie g-a-z-o-w-y-m k-w-a-s-e-m f-l-u-o-r-o-w-y-m uskutecznia się w ten sposób: powyższą pozostałość rozpościera się na szalce platynowej, zwilża rozcieńczonym kwasem siarkowym i wstawia do (odpowiednio ku temu celowi urządzonej) skrzyneczki ołowianej (o podwójnym brzegu i przykrywie) na dnie której znajduje się fluorek wapna (fluspat) sproszkowany i zwilżony zgęsz. kwasem siarkowym. Szczelnie przystającem wieczkiem przykrytą skrzyneczkę pozostawia się w ciepłocie 50-70 °C. przez kilka dni (2-3 dni wystarczają do roztworzenia 3-4 g) —, i otwiera ją kilka razy przez przeciąg tego czasu; przytem starać się też potrzeba o to, aby kwas fluorowy wywięzywał się nieprzerwanie. Po 2-3 dniach wyjmuje się szalkę, ostrożnie wyparowywa nadmierny kwas siarkowy, pozostałość rozpuszcza w wodzie zawierającej kwas solny i w razie, jeżeli jeszcze pewna część ~~pozostaje jeszcze~~ nierozpuściła się, to się ją odsącza i po wysuszeniu i wyżarzeniu po raz drugi i trzeci poddaje na działanie kwasu fluorowego. Rozczyn kwaśny (od solnego kwasu) zawiera zasady zawarte w skaleniach i innych krzemianach a mianowicie: glin (także małe ilości tlenku żelazawego i manganezawego), wapno, magnezyę, potas i sodę.

Zazwyczaj uwzględnia się tylko glin, potas i sodę, inne zaś zasady znajdują się w tak małej ilości, że nie potrzeba ich oznaczać. Oznaczenie zasad uskutecznia się według wskazówek podanych pod 2 b γ. Jeżeli wapno i magnezya znajdują się w większej ilości, to oznacza się je ilościowo, a przy obrachowaniu uwzględnia prócz skalenia potasowego i sodowego także skaleń wapniowy

wz. mikę magnezyową.

A mianowicie znalezioną ilość potasu obrachuwuje się na ortoklaz cz. skaleń potasowy ~~potasowy~~ według formułki jego składu, znalezioną ilość sodu, jeżeli więcej jak 1/10 cz. ilości potasu wynosi na albit cz. skaleń sodowy, ilość wapna i magnezyi, jeżeli przekracza 1/20 cz. ilości sodu i potasu x) na skaleń wapniowy wz. mikę magnezyową.

Jako podstawę do obrachunku posłużyć mogą następujące formułki i następujący skład odsetkowy:

skaleń potasowy, ortoklaz	skaleń sodowy albit	skaleń wapniowy anortyt	mika magnezyowa biotyt
$(K_2Al_2Si_6O_{16}) =$	$(Na_2Al_2Si_6O_{16}) =$	$CaAl_2Si_2O_8 =$	$Mg_6Al_6Si_6O_{27} =$
$K_2OAl_2O_3(SiO_2)_6$	$Na_2OAl_2O_3(SiO_2)_6$	$CaOAl_2O_3(SiO_2)_2$	$(MgO_6)Al_2O_3)_3(SiO_2)_6$
$K_2O = 16{\cdot}89\%$	$Na_2O = 11{\cdot}82\%$	$CaO = 20{\cdot}10\%$	$MgO = 29{\cdot}80\%$
$Al_2O_3 = 18{\cdot}43\%$	$Al_2O_3 = 19{\cdot}56\%$	$Al_2O_3 = 36{\cdot}82\%$	$Al_2O_3 = 25{\cdot}50\%$
$SiO_2 = 64{\cdot}68\%$	$SiO_2 = 68{\cdot}62\%$	$SiO_2 = 43{\cdot}08\%$	$SiO_2 = 44{\cdot}70\%$

Ażeby znaleść odpowiednią ilość krzemianów mnoży się znalezioną ilość

	potasu	sody	wapna	magnezyi
przez	5·921,	8·460	4·975	3·355.

W gruntach znachodzi się zazwyczaj tylko skaleń potasowy lub sodowy. Jeżeli zamiast skalenia potasowego przyjąć potrzeba mikę potasową, to należy pamiętać, że ona w stanie czystym zawiera zwykle 13·0% potasu, 38·2% glinu, 44·6% kwasu krzemowego i 4·2% wody i dla

x) Mniejsze ilości sody od 1/10 cz. ilości potasu, mniejsze wapna i magnezyi niż 1/20 cz. potasu lub sody można uważać jako części składowe pochodzące ze skalenia potasowego wz. sodowego.

tego aby odnaleźć jej ilość, potrzeba ilość potasu pomnożyć przez 7·692.

Jeżeli obok większych ilości wapna i magnezyi znajdują się także znaczniejsze ilości tlenku żelazowego (pod postacią tlenku żelazowego), to pochodzić one mogą od augitu lub blendy rogowej; następujący więc skład dosłkowy tych krzemianów posłużyć może za podstawę do obrachowania ich:

	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_2
augit .	21·9%	14·5%	9·8%	4·2%	49·6%
blenda rogowa	13·0%	13·2%	17·0%	5·8%	51·0%

Jeżeli glina zupełnie rozłworzoną została od kwasu siarkowego, to w pozostałości rozłwarzanej kwasem fluorowym nie będzie można znaleść większej ilości glinu nad tę, jaka odpowiada z krzemianów obrachowanej ilości potasu, sody albo wapna i magnezyi. Jeżeli pozostaje jednak pewien nadmiar glinu, to uważać go należy z odpowiednią ilością kwasu krzemowego jako „g-l-i-n-i-a-s-t-a s-u-b-s-t-a-n-c-y-ę," która w czasie rozłwarzania usuwała się nieco przed działaniem kwasu siarkowego; w tym wypadku przyjmuje się, że bezwodna glina $Al_2O_3(SiO_2)_n$ zawiera 46·1% glinu i 53·9% kwasu krzemowego i obrachowuje potem „glinias tą substancyę" z nadmiaru tlenku glinowego przez pomnożenie przez 2·169 i dodaje do tej ilości glinu, która znaleziona została przy rozłwarzaniu kwasem siarkowym.

4. Oznaczenie kwasów.

Ilość kwasów zawartego w gruncie wynajduje się w pojedyńczy sposób przez obrachowanie z różnicy. Ilości glinu, potasu, sodu itd. znalezione w pozostałości, rozłwarzanej kwasem fluorowym, zliczają się razem, podług powyżej podanych wzorów obrachowuje się dla nich odpowiednią ilość kwasu krzemowego, ilość kwasu i zasad dodaje się do siebie, a otrzymaną su-

mę odciąga się od ilości piasku + krzemianów wziętych do roztwarzania; resztę uważa się i wstawia się do rachunku jako „czysty piasek kwarcowy."

V. Oznaczenie pojedyńczych części składowych w gruncie.

1. Oznaczenie próchnicy,

jest podanem już na str. .

Pozostaje jeszcze podać niektóre próby dla o-z-n-a-c-z-e-n-i-a w-ł-a-ś-c-i-w-o-ś-c-i p-r-ó-c-h-n-i-c-y. Po części rozpoznać ją już można z stosunku, w jakim węgiel znajduje się do azotu; im ściślejszym jest ten stosunek (przy średniej ilości próchnicy (3-4%) tem w ogólności jest on korzystniejszym. Stosunek organicznie połączonego azotu z węglem może wahać się od 1:5 do 1:20 a nawet do 1:40; najodleglejsze stosunki trafiają się zazwyczaj wtenczas, gdy grunt zawiera wielkie ilości substancyi próchnicowej, bliższe stosunki zaś w obec bardzo małej ilości próchnicy. Do dalszego scharakteryzowania substancyi próchnicowej posłużyć może:

a. m-i-k-r-o-s-k-o-p-o-w-e b-a-d-a-n-i-e pojedyńczych produktów szlamowania, wykazanie ich straty przez żarzenie; przez co też przekonać się można równocześnie o stopniu rozdzielenia i zbutwienia próchnicy.

b. jakość o-d-d-z-i-a-ł-y-w-a-n-i-a substancyi próchnicowej a głównie gruntu.

W tym celu grudkę miernie wilgotnej ziemi kładzie się na czuły niebieski albo czerwony albo nawet na obojętny papierek lakmusowy i obserwuje czy nie występuje zmiana barwy w najbliższem otoczeniu grudki. .

Ponieważ jednak kwas węglowy w gruncie w stanie wolnym się znajdujący powodować może czerwienienie papierka lakmusowego, należy więc taki papierek wysuszyć i potem

przekonać się, czy zaczerwienienie to pozostaje jeszcze i po wysuszeniu.

Kwaśne oddziaływanie próchnicy świadczy o niedostatecznym przypływie powietrza do gruntu i oznacza stan niekorzystny.

c. W celu oznaczenia wolnego kwasu próchnicowego Knopp kłóci 100 g. ziemi z 200 cc. amoniakalnego roztworu azotanu wapniowego, przyrządzonego i wymiareczkowanego w ten sposób, że w powyższej ilości zawiera 1 g. CaO i taką ilość amoniaku, jaka w równoważnikach odpowiada ilości kwasu azotowego zawartego w azotanie wapniowym.

Mięszaninę odstawia się na 24 godzin, w przeciągu tego czasu często kłóci, potem odsącza, odmierza pewną część amoniakalnej cieczy i oznacza wapno w niej zawarte. Pewną część wapna, jak Knopp dowodzi, przytrzymuje próchnica w gruncie zawarta x), przytrzymana ilość wapna wykazuje zatem ilość próchnicy w gruncie się znajdującej, jakoteż i pewne właściwości samego gruntu.

d. Co do zachowania się próchnicy względem t-l-e-n-u i tworzenia się k-w-a-s-u w-ę-g-l-o-w-e-g-o z niego por. „oznaczenie fizycznych własności gruntu N° 12".

e. Przybliżoną ilość próchnicy połączonej z wapnem wynaleść można przez oznaczanie kwasu węglowego w niewyżarzonym i w wyżarzonym gruncie; przyczem ziemię po wyżarzeniu musi się dwa razy wilżyć węglanem amonowym i dwa razy słabo żarzyć aż do stałego ciężaru. Różnica jaka zachodzi pomiędzy ilością kwasu węglowego przed i po (możliwie słabem) wyżarzeniu podaje w przybliżeniu ilość pierwotnie zawartego wapna w próchnicowatem połączeniu.

2. Oznaczenie kwasu węglowego.

x) Podobnie zachowują się także glina i tlenek żelazowy, jak również przeważnie wszystkie te ciała, od których zawisłą jest zdolność absorbcyjna gruntu.

Co do oznaczenia połączonego kwasu węglowego por. str.

W pewnych warunkach — szczególniej przy hygienicznych badaniach — jest rzeczą bardzo ważną oznaczyć g-a-z kwas węglowy zmięszany z powietrzem znajdującem się w gruncie, ponieważ on daje miarę ilości ciał organicznych w gruncie zawartych i wielkości procesów rozkładowych. W tym celu wybiera się w ziemi większy walcowaty otwór, wkłada w niego kilka szklannych albo ołowianych rurek o różnej długości aż do głębokości żądanej, pozostawia otwór (jak się zazwyczaj dzieje) ażeby się sam ziemią zapełnił albo, co lepiej zasypuje się go wyjętą ziemią i pozostawia przez kilka dni, aż wszystko powróci do normalnego stanu.

Poczem koniec rurki (wz. rurek) wystającej prawie na 15 cm ponad ziemią łączy się z flaszką do czyszczenia gazów, zawierającą zgęsz. kwas siarkowy, flaszkę zaś z rurką absorbcyjną Pettenkofer'a, o pojemności 120 cc, która napełnioną jest miareczkowanym ługiem barowym. Przed rozpoczęciem doświadczenia wyciąga się za pomocą aspiratora około 1 litra powietrza, poczem dopiero przyrząd łączy się z rurką absorbcyjną. Ług barowy jest w ten sposób przyrządzony, że 30 cc zobojętniają 20 cc roztworu kwasu szczawiowego, który w 1 l zawiera 2·8636 g krystalicznego kwasu szczawiowego; 1 cc tego roztworu odpowiada dokładnie 1 mg kwasu węglowego.

Po przeciągnięciu ~~ilości~~ dostatecznej ilości powietrza, zawartość rurki absorbcyjnej wlewa się do flaszki na 200–250 g, w której po pewnym czasie węglan barowy na dnie (się osadza) ~~spada~~, potem z wyjaśnionej cieczy ściąga się pipetą 30 cc, wlewa do kolbki, dodaje kwasu rozolowego jako ukaziciela i miareczkuje kwasem szczawiowym.

Jeżeli

a = ilości kwasu węglowego wyrażonej w gramach,

s = c.g. kwasu węglowego przy 0° i przy stanie barometru 760 mm = 0·001977 (gramów) to a kwasu węglowego przyjmują objętość (v) = $\frac{a}{s}$; albo przy t° i b mm ciśnienia:

$$\cancel{v = \frac{a}{s}(t + tx)\frac{760}{b}} \qquad v = \frac{a}{s}(t + tx)\frac{760}{b},$$

przyczem x = współczynnikowi rozszerzalności powietrza = 0·003665 dla każdego 1° wzrostu ciepłoty; jeżeli ilość przeciągniętego powietrza = 1 l, to objętość kwasu węglowego pro mille zawartego w powietrzu obrachowuje się podług formułki:

$$v = \frac{a(t + t.\,0{\cdot}003665).\,760}{s.\,b.\,l}$$

Kwas węglowy w gruncie zawarty można nietylko przez miareczkowanie, lecz także na wagę oznaczyć; w tym celu przeciąga się za pomocą aspiratora od wody uwolnione, w ziemi zawarte powietrze (gruntowe) przez poprzednio odważony przyrząd potasowy. W takim razie należy jednak przyrząd potasowy odciąć z obu stron od dostępu wilgoci za pomocą dwóch rurek napełnionych chlorkiem wapniowym. Po ukończeniu doświadczenia ~~waży się~~ odważa się znowu przyrząd potasowy.

3. Oznaczenie całej ilości azotu.

a. Podług Kjeldahl'a

Ażeby mimo wszelkich okoliczności mieć wszelką pewność i nie ponieść straty nawet w obec większej ilości kwasu azotowego, doświadczenie przeprowadza się według metody Kjeldahl'a zmodyfikowanej przez Jodlbauer'a.

Do doświadczenia używa się zawsze substancyi na powietrzu wysuszonej; 1–2 g gruntów próchnicowatych lub torfiastych, 2–5 g gruntów próchnicowato-piaszczystych lub mułu piaszczystego, 5–10 g zwykłego gruntu rolnego miesza się z 20 cc. kwasu karbolowo-siarkowego o 66 Bé, dodaje jedną kroplę rtęci metalicznej i spala wreszcie według sposobu podanego przy nawozach.

Ażeby uniknąć wzbijania się cieczy przy przekroplaniu amoniaku, spaloną masę rozcieńcza się małą ilością wody i zlewa ostrożnie, ilościowo od pozostałego piasku. Poczem kolbę wypłukuje się jeszcze trzy razy małą ilością wody i wodę za każdym razem ostrożnie zlewa od piasku. Roztwór siarkanu amonowego, w ten sposób od piasku oddzielony, przekropla się w wiadomy sposób. (p. przy nawozach.).

Wzbijaniu się cieczy można też w ten sposób zapobiedz, że na 50 g gruntu nalewa się 100 cc albo 150 cc kwasu karbolowo-siarkowego i podczas ciągłego mięszania na parownicy porcelanowej tak długo wytrawia na łaźni wodnej, dopóki się nie rozpuszczą wszystkie ciała organiczne. Poczem wlewa się całość do kolby na 250 cc, parowniczkę zaś spłukuje odmierzoną ilością zgęsz. kwasu siarkowego. Po ostygnięciu napełnia się kolbę kwasem siarkowym aż po znaczek, mięsza dokładnie i pozostawia w spokoju, aż do odstania się piasku. Poczem za pomocą pipety ściąga się 25 cc z cieczy wyjaśnionej i spala.

To doświadczenie nie jest zupełnie ścisłem, bo przy niem nie uwzględnia się przestrzeni zajmowanej przez piasek. Błąd ten można jednak przez to wyrównać, że ~~łatwo~~ przy rozbiorze tak wielkiej ilości gruntu łatwiej jest otrzymać dobrą, przeciętną próbkę. ~~jest otrzymać dobrą próbkę przeciętną przy używaniu tak wielkich ilości gruntu~~.

b. Podług metody z wapnem sodowem.

5-10 g gruntu na powietrzu wysuszonego spala się z wapnem sodowem, w sposób opisany przy nawozach.

Pamiętać przytem należy, że podczas spalenia z wapnem sodowem azot zawarty w solach azotowych wtenczas tylko zostaje zupełnie w amoniak przeprowadzonym, jeżeli ciała organiczne znajdują się w dostatecznej ilości. Przy rozbiorze gruntów posiadających małą ilość próchnicy trzeba dla pewności przed spaleniem domięszać do próbki gruntu 0·5 g czystego cukru trzcinowego

tj. rozrobić ją z rozczynem cukru i dobrze wysuszyć.

4. Oznaczenie amoniaku.

a). Następujący sposób jest zupełnie dokładny i daje się jedynie zastósować przy rozbiorze gruntów zawierających dużą ilość próchnicy:

pewną ilość miałkiej ziemi wysuszonej przy 125 °C., odpowiadającą 100 g miałkiej ziemi na powietrzu wysuszonej wsypuje się do odważonej kolby o pojemności 1-2 l, dodaje unikając ogrzewania 50 cc rozcieńczonego kwasu solnego x) (1 obj. z gęsz. HCl + 4 obj. H_2O). Po wywiązaniu się kwasu węglowego dolewa się jeszcze raz 50 cc, albo nawet 100 cc tj. ~~o tyle~~ taką ilość, aby kwas solny po zamięszaniu cieczy był w bardzo nieznacznym nadmiarze. Poczem dolewa się taką ilość wody nie zawierającej amoniaku, aby cała ilość mięszaniny wynosiła 400 cc, mięsza jednostajnie, odważa kolbkę i odstawia na pewien czas aż do wyjaśnienia się cieczy, ciecz czystą ściąga ~~się~~ ostrożnie lewarkiem mającym kurek a ilość cieczy ściągnionej z nad osadu oznacza przez odważenie kolby.

Ażeby przekonać się o ilości cieczy odciągniętej za pomocą lewarka, odsącza się nierozpuszczony osad, wymywa go, suszy przy 120 °C., i jego ciężar odejmuje od początkowego ~~zawartości~~ ciężaru kolby. W cieczy z nad osadu zlanej oznacza się ilość amoniaku przez przekroplenie wyciągu gruntu przysposobionego z kwasem solnym z świeżo paloną magnezyą, — przyczem starać się należy, aby przechodzący gaz amonu nie stykał się o ile możności z zatyczkami korkowemi lub kauczukowemi, — i przez przeprowadzenie wywiązującego się gazu amonu przez miareczkowany kwas siarkowy, który potem odmiareczkuwuje się z dodatkiem nastoju koszenilowego jako ukaziciela.

x) Rozcieńczony kwas solny trzeba zbadać, czy nie zawiera amoniaku i w danym razie ilość jego odjąć od ilości znalezionej.

Podług A. Baumann'a ilość amoniaku w przekropie należy — w razie jeżeli się używa szklannej chłodnicy — oznaczać azotometrycznie. Znalezioną ilość amoniaku obrachowuje się potem na całą ilość rozczynu a tem samem na 100 g miałkiej ziemi, wysuszonej przy 125° C.

b) Przy rozbiorze gruntów zawierających małą ilość próchnicy można w przybliżeniu oznaczyć amoniak przez bezpośrednie przekroplenie z MgO.

c) Metoda Schössing'a daje również przy gruntach zawierających małą ilość próchnicy dosyć przybliżone wyniki, ług sodowy nie powinien jednak pod żadnym warunkiem działać dłużej nad 48 godzin.

W tym celu rozpościera się 50 g na powietrzu wysuszonego gruntu na wielkiem szkle zegarowem, zwilża jednostajnie 40 cc zimnego, lecz zupełnie zgęsz. ługu sodowego, poczem w ziemię wstawia się szybko szklanny trójnóg, na nim umieszcza szalkę z odmierzoną ilością miareczkowanego kwasu siarkowego i całość szybko wstawia pod klosz szklanny, który odcina się od dostępu powietrza albo za pomocą rtęci albo innego jakiegokolwiek sposobu. Po 48 godzinach oznacza się ilość amoniaku, przez odmiareczkowanie kwasu siarkowego ługiem sodowym.

d) Podług zdania A. Baumann'a metoda azotometryczna w formie przez Knop'a podanej nie daje się zastósować do rozbioru gruntu.

5. Oznaczenie kwasu azotowego.

1000 g gruntu na powietrzu wysuszonego oblewa się taką ilością wody, aby ~~ta~~ (ilość dodana) wraz z wodą w gruncie poprzednio zawartą wynosiła 2000 cc. Mięszaninę odstawia się na 48 godzin, przez ten czas często kłóci, potem odsącza o ile możności całkiem jasno 1000 cc, do tej ilości cieczy dodaje małą ilość wodnika sodowego zagęszcza ją do małej objętości przez pod-

parowanie na łaźni wodnej. Gdy ciała próbnicowate rozpuszczalne znajdują się w większej ilości, to ciecz zagotowuje się z mniejszem wrzeniem, a po przesyczeniu nadmiar wapna strąca przez wprowadzenie do cieczy strumienia kwasu węglowego. Równowiele odsączonej cieczy rozdziela się potem na 2 równe połowy, aby oznaczyć kwas azotowy dwoma razy, podług dwóch odmiennych metod. Każda zatem część odpowiedzieć będzie 250 g gruntu na powietrzu wysuszonego.

a. podług metody Schlösing'a i Grandeau'a.

Według tej metody za pomocą chlorku żelazowego rozpuszczonego i kwasu solnego oddziela się kwas azotowy na kłębek amoku, który oddala się przez zagotowanie, mierzy objętość i podług niej obrachowuje kwas azotowy. (Co do ustawienia przyrządu i przeprowadzenia oznaczenia por. przy nawozach.)

b. Podług metody redukcyjnej Siewert'a.

Roztwór podparowany do 75–100 cc zaprawia się wyskokowym roztworem wodnika potasowego, dodaje pyłu cynkowego i żelaznego, skutkiem czego kwas azotowy redukuje się na amoniak, który przechwycia i zbiera się w miarce chlorowodorowym, a z wynalezionej ilości amoniaku obrachowuje się ilość kwasu azotowego. (Por. również przy nawozach.)

c. Oznaczenie chloru w sp. soli kuchennej.

200 g gruntu zalewa się w litrowej kolbie aż po znak wodą przechyconą, odstawia na 48 godzin i często miesza, potem odsącza 500 cc z przesączu z dodatkiem małej ilości węglanu sodowego podparowywa do 100 cc i w razie gdyby grunt zawierał zbyt wielką ilość części organicznych, zaprawia małą ilością roztworu kameleonu, zagotowuje, przesącza, ciecz przesączu kwasem azotowym, nakoniec strąca chlor azotanem srebrowym, przyczem ciecz powinna bezustannie i tak długo się miesza przyrządem szklanym, dopóki osad nie

zbija się w grudki a ciecz nie wyjaśni się zupełnie. Tak otrzymany chlorek należy natychmiast i szybko odsączyć, wymyć gorącą wodą i w ~~piecu~~ (cieniu) wysuszyć przy 100° C. Wysuszony chlorek srebrowy oddziela się od sączka, sączek sam potem się spala w wyżarzonym odważonym tygielku porcelanowym. Ponieważ węgiel pozostały przy spalaniu sączka redukuje pewną część chlorku srebrowego na srebro metaliczne, zwilża się więc popiół sączka jedną kroplą kwasu azotowego, zobojętnia ogrzewa w celu rozpuszczenia srebra i potem dodaje jeszcze jedną kroplę kwasu azotowego. Nadmiar kwasu oddala się przez mierne ogrzewanie; do tygielka (porcelanowego) (wsypuje) ~~dodaje~~ się zatą ilość chlorku srebrowego, żarzy aż do zupełnego stopienia, ochładza wreszcie wraz z tygielkiem w suszni nad chlorkiem wapniowym i odważa nakoniec.

Jednakowoż dobrze jest wydzielić poprzednio z roztworu kwas siarkowy, za pomocą azotanu baru wolnego od chloru; tak otrzymany siarczan baru, jeżeli ma być oznaczonym ilościowo, należy po wyżarzeniu zwilżyć kwasem azotowym, ponownie słabo wyżarzyć, wygotować z kwasem solnym i potem odważyć po odsączeniu, wysuszeniu i wyżarzeniu.

7. Oznaczenie siarki.

a. 25 g miałkiej ziemi, na powietrzu wysuszonej, obtłacza się w platynowej szalce tygla. roztworem azotanu potasowego i tłuszczu potasowym, wysusza i wyżarza. Otrzymaną masę gotuje się z roz. kwasem solnym i małą ilością kwasu azotowego, wyparowuje wodą suchość dla wydzielenia kwasu krzemowego, filtruje roz. kwasem solnym i strąca chlorkiem baru. Od ilości kwasu siarkowego w ten sposób znalezionego, odejmuje się tę ilość kwasu, jaka znaleziona była w roztworze otrzymanym przez gotowanie z kwasem solnym.

Różnica wykazuje ilość siarki zawartej w organicznych lub nieorganicznych związkach.

b. 5–10 g drobno sproszkowanego, na powietrzu wysuszonego gruntu zatapia się w rurce szklannej z czeskiego szkła z 20 cc wody przekroplonej i 5 cc czystego (od kwasu siarkowego wolnego) bromu i często kłócąc powoli ogrzewa na łaźni wodnej aż do 70° C. Rurkę otwiera się przez nadpiłowanie i odcięcie szczytu, zawartość jej spłukuje się do kubka szklannego, wodą rozcieńcza i ogrzewa aż do zniknięcia woni bromu. Poczem odsącza się ziemię a przesącz zakwasza kwasem solnym i kwas siarkowy strąca chlorkiem barowym, w sposób wiadomy. Siarkę obrachuwuje się jak pod a.

c. Podług Fleischer'a 20 g wodą wyługowanej i wysuszonej miałkiej ziemi wyżarza się w rurce z szkła czeskiego w strumieniu powietrza, przez co rozkładają się w gruncie znajdujące się związki siarki, a siarka zostaje przeprowadzoną w kwas siarkowy i w kwas siarkawy.

Fig. 6. Przyrząd do oznaczania siarki podług Fleischer'a.

W rurkę A wsuwa się najpierwej czopek z waty szklannej, na niego wsypuje ziemię i zatyka ją drugim takim samym czopkiem. Tylny koniec rurki A łączy się z flaszką C, (jakiej się używa do opłókiwania gazów) w celu kontrolowania szybkości strumienia powietrza. Drugi koniec rurki łączy się z Pelligot'a U-rurką, zawierającą ług potasowy wolny od kwasu siarkowego; w drugim końcu rurki Pelligot'a osadza się w rurkę, podobną do rurki z chlorkiem wapniowym, która jednak nie zawiera chlorku wapniowego lecz perły szklanne zwilżone ługiem potasowym i łączy się ją z aspiratorem najlepiej za pomocą rurki pod kątem prostym zagiętej i w kulkę ~~wygiętej~~ wydętej na ramieniu poziomem; do tej kulki nalewa się zobojętnionego roztworu lakmusu, który podczas całej operacyi nie powinien zmie-

nić swej barwy. Po złożeniu przyrządu w ten sposób wstawia się rurę do pieca do wypalania i ogrzewa się ją aż do czerwoności od tyłu ku przodowi postępując i przepuszczając przez cały czas operacyi stały strumień powietrza. Przez ostrożne ogrzewanie wypędza się w przodnim końcu rury zgęszczające się produkta przekroplenia do odbieralnika. Po skończonem ogrzewaniu ług potasowy przesyca się kwasem solnym, zaprawia bromem w celu przeprowadzenia kwasu siarkawego na kwas siarkowy i wydala brom, przez ogrzewanie. Poczem kwas siarkowy strąca się chlorkiem barowym, odsącza, suszy i żarzy. Ponieważ jednak część roztworu solnego łatwo się dostać może do osadu należy więc siarkan barowy przed odważeniem wytrawiać na łaźni wodnej z rozcieńczonym kwasem solnym i zważyć dopiero po ponownem przesączeniu, dobrem wymyciu i wyżarzeniu.

Torfy żarzy się najodpowiedniej w strumieniu tlenu.

Fleischer obrachowuje w następujący sposób ilość kwasu siarkowego zawartego w formie dla roślin szkodliwej:

1. jako wolny kwas siarkowy (reszta kwasu siarkowego, pozostająca po obrachowaniu zasad w wodnym wyciągu);

2. kwas siarkowy zawarty w siarkanie żelazawym (obrachowany z ilości tlenku żelazawego zawartego w wodnym roztworze);

3. kwas siarkowy, który powstać może z siarczku żelaza (otrzymany przez żarzenie gruntu wytrawianego wodą).

8. Oznaczenie tlenku żelazawego.

a. 30 g ziemi i kilka kryształów sody albo kilka kawałków czystego marmuru oblewa się w odpowiedniej kolbce (w szyjkę której wkłada się węższą rurkę szklanną)

60 cc gorącego zgęsz. kwasu solnego i gotuje przez pewien czas. Otrzymaną ciecz mocno rozcieńcza się gorącą wodą, nieprzesączoną ciecz zobojętnia sodą lub amoniakiem, (większe ilości chlorku sodowego albo chlorku amonowego utrudniają przemianę tlenku żelazawego na tlenek żelazowy x), osad powstały rozpuszcza na nowo w kilku kroplach kwasu solnego i strąca jak najmniejszą ilością octanu sodowego (p. str. [1]). Poczem całą zawartość kolbki wlewa się szybko na obszerny sączek i wymywa kilka razy wrzącą wodą. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, dodaje małą ilość kwasu solnego, utlenia tlenek żelazawy kilkoma kryształkami chloranu potasowego, ciecz zdejmuje z ognia i strąca ponownie octanem sodowym. Osad ~~rozpuszcza się~~ po wymyciu rozpuszcza się w kwasie siarkowym albo po wyżarzeniu przez stopienie drobno sproszkowanej masy z kwaśnym siarkanem potasowym a w otrzymanym rozczynie miareczkuje się żelazo za pomocą kameleonu (p. str. 2).

Obecność organicznych ciał w rozczynie gruntowym utrudnia dokładne oznaczenie tlenku żelazawego. Tlenek żelazawy jak wiadomo bardzo różnie wpływa na wzrost uprawianych roślin, odnośnie do tego czy jest połączony z kwasem krzemowym, węglowym, siarkowym, czy z ciałami próchnicowatemi. Aby w tym względzie dojść do pewnego wniosku, potrzeba grunt, z zachowaniem właściwych ostrożności, poddać na działanie rozmaitych rozczynników, działaniu wody, rozcieńczonego kwasu octowego, obojętnych rozczynów soli kwasu winowego, zimnego i gorącego kwasu solnego, kwasu siarkowego itd. i te rozmaite wyciągi zbadać przynajmniej jakościowo, co do obecności większych lub mniejszych ilości tlenku żelazawego. Pozostała reszta po działaniu na grunt zgęsz. kwasu siarkowego za-

x) Co do oznaczenia siarkanu żelazawego i wolnego kwasu siarkowego por. pod „Badanie gruntów borowinowych."

wiera rzadko znaczniejsze ilości tlenku żelazawego. Jeżeliby zaś ten przypadek zachodził i potrzeba było oznaczać tlenek żelazowy, to używa się do tego rozczynu kameleonu, po poprzedniem roztworzeniu ciała (według Cocke'a) w strumieniu kwasu węglowego za pomocą kwasu fluorowego albo (według Wilbur'a i ~~Wh~~ Whittlesen'a) za pomocą proszkowanego fluspatu lub kryolitu nie zawierających żelaza.

b. Tlenek żelazawy w gruntach zawierających średnią ilość próchnicy oznaczyć można także w sposób następujący:

10 g na powietrzu wysuszonego gruntu wsypuje się do kolbki na 250 – 500 cc z kolbki wydala się powietrze przez napełnienie jej kwasem węglowym i wlewa około 100 cc rozcieńczonego (1:3) kwasu siarkowego, poczem kolbkę zatyka ~~się~~ wentylem Bunsen'a, wśród częstego mięszania wytrawia ~~się~~ na łaźni wodnej prawie przez 2 godziny, ostudza, dolewa po znak wody przekroplonej zakwaszonej poprzednio kwasem siarkowym (ażeby ciecz była silnie kwaśną) i mięsza dokładnie. Kolbę zatkaną odstawia się aż do wyjaśnienia się cieczy, lewarkiem ściąga się pewną krotną część jasnej cieczy i miareczkuje 1/10 normalnym rozczynem kameleonu, przyjmując pierwsze kilka sekund trwające czerwone zabarwienie za reakcyę końcową. Przy rozbiorze gruntów obfitujących w próchnicę próba ta daje za wysokie wyniki, ponieważ rozpuszczone organiczne ciała rozkładają kameleon także i na zimno.

9. Oznaczenie miedzi i ołowiu.

Naturalny grunt zawiera niekiedy ołów i miedź, które dostać się też mogą do gruntu z fabrycznemi odpadkami albo przez nawożenie śmieciami ulicznemi wz. odpadkami domowemi. W celu ich oznaczenia wprowadza się gaz kwas siarkowodowy

do ogrzanego rozczynu gruntowego, przygotowanego z kwasem solnym; jeżeli równocześnie uwzględnia się także i cynk, to rozczyn należy silniej zakwasić, aby zapobiedz częściowemu ~~ponieważ w tym wypadku wydzieli się także część cynku~~ wydzieleniu się cynku. Podług doświadczeń uskutecznionych przez R. Grundmann'a do 250 cc rozczynu dodaje się 30 cc kwasu solnego c.g. 1·1 i wprowadza kwas siarkowodowy niespełna przy 70° C. tak długo, dopóki w nadmiarze nie będzie, ciecz przesącza szybko zanim się zulotni lub rozłoży nadmiar gazu siarkowodowego, wymywa wodą zawierającą kwas siarkowodowy, suszy, żarzy, rozpuszcza na nowo w wodzie królewskiej, wyparowywa do suchości, dodaje wody i kwasu solnego, jak powyżej i strąca jeszcze raz kwasem siarkowodowym.

Osad, w ten sposób uwolniony od cynku, odsącza się, wymywa, rozpuszcza w kwasie azotowym, rozcieńcza wodą przekroploną i rozczyn przesącza. Przesącz zaprawia się czystym kwasem siarkowym byle nie w za małym nadmiarze, wyparowywa dopóki się nie zacznie zulatniać bezwodnik kwasu siarkowego a to w celu wypędzenia całej ilości kwasu azotowego, ostudza, dodaje wody i odsącza natychmiast nierozpuszczony siarkan ołowiowy. Jeżeliby pozostałość zawierała za małą ilość kwasu siarkowego, to do niej dodaje się rozcieńczonego kwasu siarkowego i to przed dodaniem wody. Osad wymywa się wodą zawierającą kwas siarkowy, potem wyskokiem dla ~~odjęcia~~ oddalenia wody, suszy, żarzy w porcelanowym tygielku i waży jako siarkan ołowiany ($PbSO_4$).

W przesączu pozostałym po siarkanie ołowiowym strąca się miedź przez ogrzanie cieczy do wrzenia i dodanie ługu potasowego. Osadzony wodnik miedziowy odsącza się, na gorąco wymywa, suszy, żarzy w tygielku porcelanowym i waży jako tlenek miedziowy (CuO).

Oba przesącze zlewa się razem, wydala z nich kwas siarkowodowy przez zagotowanie

i oznacza w nich cynk w sposób następujący:

10. Oznaczenie cynku.

Ponieważ rozczyny gruntowe zawierają zazwyczaj wielkie ilości żelaza, to należy wydzielić je najpierwej za pomocą octanu sodowego, odsączyć, potem przesącz zakwasić kwasem azotowym i strącić cynk przez wprowadzenie do gorącego rozczynu nadmiaru kwasu siarkowodowego. Ciecz szczelnie przykrytą, odstawia się w ciepłe miejsce na 12 godzin, przesącza i osad wymywa wodą zawierającą kwas siarkowodowy. Ażeby z osadu wydzielić jeszcze ślady żelaza, któreby się mogły znajdować obok siarczku cynkowego, rozpuszcza się go w gorącym kwasie solnym a po zagotowaniu z małą ilością chloranu potasowego przesyca się amoniakiem, przyczem żelazo osadza się, podczas gdy cynk pozostaje w rozpuszczeniu w amoniakalnej cieczy. Utworzony wodnik żelazowy odsącza się, przesącz zakwasza kwasem octowym i po ogrzaniu wprowadza do niego ponownie kwas siarkowodowy, po 12 godzinach odsącza, osad wymywa jak powyżej, rozpuszcza znowu w kwasie solnym, utlenia jak poprzednio, w p-r-z-y-b-l-i-ż-e-n-i-u zobojętnia ługiem sodowym i cynk strąca na gorąco węglanem sodowym jako węglan cynkowy. Poczem zagotowuje się ciecz w celu wydalenia całej ilości wolnego kwasu węglowego, gdyż w stanie wolnym rozpuszcza część węglanu cynkowego (podobnie jak i węglanu wapniowego), przesącza, osad wymywa gorącą wodą przekroploną, suszy, wyżarza w tygielku platynowym i waży jako tlenek cynkowy (ZnO).

~~W przesączu od siarczanu cynkowego~~ W cieczy odsączonej od siarczku cynkowego oznaczać można podług wiadomych metod (str.) wapno i magnezyę.

VI. Oznaczenie fizycznych własności gruntu.

1. Oznaczenie ciężaru gatunkowego gruntu.

Ciężar gatunkowy gruntu wynajduje się w znany sposób, dzieląc ciężar pewnej oznaczonej ilości gruntu przez stratę na ciężarze, jakiej grunt doznaje przez odważenie go w czystej wodzie, albo dzieląc ciężar gruntu przez ciężar wody wydalonej z naczynia przez odpowiednią ilość gruntu. Rozchodzi się więc jedynie o to, aby dokładnie oznaczyć albo ciężar wody, albo objętość wody.

a. Doświadczenie przeprowadza się zwykle w ten sposób, że flaszeczkę o cieńkich ścianach z zatyczką szklanną ~~albo mającą zamiast niej rurkę po obu końcach otwartą włoskowato wyciągniętą (por. przy „mleku")~~ napełnia wodą przekroploną o 15°C. i dokładnie odważa. Małą próbkę ziemi (10–15 g), po oznaczeniu w niej wilgoci przez wysuszenie przy 100°C., zagotowuje się z małą ilością wody, spłukuje do próżnej flaszeczki, po oziębieniu napełnia wodą o tejże samej ciepłocie (15°C.) i waży ponownie.

Jeżeli się ciężar do ważenia użytego gruntu, po odjęciu od niego ciężaru wody, która przy 100°C. ubyła, doda do ciężaru kolbki napełnionej wodą i od tej sumy odejmie ciężar kolbki napełnionej wodą i ziemią, to różnica poda nam ciężar objętości wody, równającej się objętości gruntu.

b. Można także oznaczyć objętość wody wydalonej przez odważoną ilość gruntu. W wypadku gdzie nie rozchodzi się o bardzo wielką dokładność, wsypuje się wprost do kolbki na 300 lub 500 g. 200 g ziemi, kolbę napełnia wodą, używając do napełnienia stugramowej kolbki i resztę pozostałą w stugramowej kolbce odmierza w rurce opatrzonej podziałką (Knopp). Postępować można także i w ten sposób, że odważoną ilość ziemi (około 30 g) wsypuje się do rurki opatrzonej podziałką zawierającej 50 cc wody, silnie kłóci dla wypędzenia powietrza i potem odczytuje, o wiele zwiększoną została pierwotna objętość cieczy po

Podanie ziemi. (por. piknometer Schümann'a przy „cementie")

Próchnica jest zawsze najlżejszą częścią składową ziemi, najcięższą zaś zwykle gruboziarnisty piasek kwarcowy. Na dowód bardzo drobno ziarnisty, pyłowaty i jednostajnie gliniasty piasek, tworzący się w niektórych gruntach powstałych przez zwietrzenie, jest często gatunkowo lżejszym od czystej gliny; nie obfitujący w próchnicę gliniasty grunt nie rzadko może mieć znowu wyższy ciężar gatunkowy od gliniastego piaszczystego gruntu, jak to E. Wolff wykazał w szeregu następujących przykładach. Wszystkie liczby odnoszą się do gruntu suszonego przy 125° C.

L.p.	Czysta próchnica.	Czysta glina.	Czysty piasek.	Węglan wapniowy.	Tlenek żelazowy
1.	2·5445	6·%87	18%17	48%38	16·%79	3·%85
2.	2·6315	0·88	15·74	77·32	0·18	2·91
3.	2·6508	2·19	29·76	53·04	2·28	6·24
4.	2·6400	1·40	15·96	75·94	0·52	3·29
5.	2·7325	0·66	42·56	30·19	12·81	4·31
6.	2·6603	0·92	25·93	62·15	0·84	5·58

W tem zestawieniu w odsetkach podane stosunki ilościowe oznaczone są na drodze chemicznej, próchnica z bezpośrednio oznaczonego, organicznie połączonego węgla, glina jest czystym krzemianem glinowym, a piasek masą gruntu nierozpuszczalną w kwasie solnym albo siarkowym. Wogólności nie można zatem z ciężaru gatunkowego (nie)pewnego wywnioskować co do mechanicznej albo chemicznej istotności gruntu.

2. Oznaczenie bezwzględnego czyli objętościowego ciężaru gruntu.

Bezwzględny ciężar gruntu wynajduje się, jeżeli się na powietrzu wysuszonym

o ile można od drobnym gruntem napełnić odpowiednie naczynie szklane o znanej objętości swej przy mierzonem wstrząsaniu i ubijaniu o miękką podkładkę, tak że grunt już więcej objętości swej nie zmniejsza) po dłuższem nawet ubijaniu i potem wraz z naczyniem dowarzy. Bezwzględny ciężar obrachowuje się potem na pewną oznaczoną objętość np. na 1 c.c. (na 1 c.c.) itp.

W osobnej próbce oznacza się równocześnie wodę pochłoniętą, ulatniającą się przy 100° C. a ciężar objętościowy przez ważenie wyznaczony sprowadza się potem do masy wysuszonej przy 100° C.

3. Oznaczenie pozornego ciężaru gabunkowego gruntu.

Oznacza się go dzieląc ciężar pewnej objętości gruntu przez ciężar równej objętości wody.

Skała powyższych gabunków gruntu miały następujący pozorny ciężar gabunkowy:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ziemia na powietrzu wysuszona	1·094	1·171	1·357	1·281	1·406	1·273
„ przy 125° C. „	1·099	1·177	1·375	1·291	1·464	1·285

Przy obrachowywaniu pozornego ciężaru gabunkowego ziemi wysuszonej przy 125° C. przyjąć należy, że wilgoć zawarta w ziemi na powietrzu wysuszonej zajmuje tę samą przestrzeń, jaką zajmowałaby woda, gdyby się znajdowała w wolnym ciekłym stanie. Także przed oznaczeniem odnośnego stosunku dojąć należy objętość tej wody do zawartości naczynia. Z przytoczonych liczb pomieścić się można, że drobno piaszczyste odmiany gruntu (2 i 4) mające obok gruntu obfitującego w próchnicę (1) określają się bezwzględnie lżejszemi, gliniaste zaś ziemie (3, 6 a głównie 5) bezwzględnie cięższemi.

4. Oznaczenie dziurkowatości gruntu.

Dziurkowatość ziemi albo objętość stałych cząstek ziemi, równie jak z drugiej strony objętość porów wypełnionych powietrzem lub wilgocią można wynaleść dzieląc pozorny c.g. przez rzeczywisty c.g. gruntu.

a. Jeżeli się oznaczy pozorny c.g. miałkiego, na powietrzu zupełnie wysuszonego gruntu i podług niego obrachuje ciężar gruntu wysuszonego przy 100 lub 125° C., to za pomocą zrównania 2·5445 : 1·099 = 100 : X = znajdzie się np. dla N^ro 1 = 43·2, a dla powyższych sześciu gatunków gruntu:

	1.	2.	3	4.	5.	6.
objętość stałych cząstek ziemi	43·2	44·7	51·9	48·9	53·6	48·3,
objętość porów . . .	56·8	55·3	48·1	51·1	46·4	51·7.

Dziurkowatość gruntu w jej naturalnem położeniu, na polu itd. występuje znowu w innych liczbach, zależnych od mechanicznego przerabiania ziemi, sposobu nawożenia itp., — gdy pewną oznaczoną, na 1 cbm dającą przerachować objętość ziemi wydobędzie się za pomocą świdra lub łopatki i oznaczy ciężar całej masy ziemi a w pewnej tylko jej części ciężar suchej substancyi.

Uwaga. Zależeć także może na oznaczeniu o-b-j-ę-t-o-ś-c-i, jaką przyjmuje grunt w-o-d-ą z-u-p-e-ł-n-i-e n-a-p-o-j-o-n-y. Do tego oznaczenia używa się miałkiej ziemi, której objętość oznaczoną była po wysuszeniu na powietrzu. 25-30 g ziemi kłóci się silnie z wodą zawierającą 1% salmiaku w rurce szklannej podziałką opatrzonej i pozostawia do odstania się. Podług spostrzeżeń Wolff'a objętość osiadłej ziemi po upływie 24 godzin już się więcej nie zmniejsza nawet po dłuższem ~~stanie~~ czasie, ziemia jest silnie odgraniczoną od cieczy zupełnie jasnej nad nią stojącej. Objętość ziemi, tak wodą przesiąkniętej (napojonej) porównuje się z tą objętością, jaką zajmuje ta sama ilość ziemi jako masa miał-

ka, na powietrzu wysuszona i ostatnią objętość przedstawia się w rachunku jako jednostkę.

Stosunek ten dla powyższych 6 gatunków gruntu przedstawia się jak:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1:1·433	1:0·962	1:1·418	1:1·144	1:2·139	1:1·360

Zauważyć należy, że ziemia N 2. przybrała większą objętość jako miałka na powietrzu wysuszona ziemia, niż wszelkaś gdy była nasiąkniętą wodą i gdy się znowu osuszała. Drobna ziemia zawierająca większą ilość próchnicy a zwłaszcza gliny zwięksa znacznie swą objętość w stanie napojonym; odnośne stosunki liczbowe mogą posłużyć do wszelkich interesujących wniosków z względu na mechaniczny albo fizyczny stan w gruncie zawartej substancyi próchnicowej i gliniastej.

Przez prosty rachunek oznaczyć można takie ilość wody, jaką w sobie zawiera rozsklamowana i w wodzie osiadła ziemia i potem według tego uwzględnić n-a-j-w-y-ż-s-z-ą (par. 7 a) pojemność gruntu. Gdy tę ilość wody odniesiemy do ziemi przy 125° C. wysuszonej i wyrazimy ją w dziesiątkach, to otrzymamy następujące liczby dla powyższych gatunków gruntu:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
91·1	43·8	65·4	50·7	109·5	68·3

5. Oznaczenie stopnia absorbcyi względem 1/10 wz. 1/100 — normalnych roztworów ważniejszych pożywek roślinnych.

Przy badaniu absorbcyi używa się roztworów: c-h-l-o-r-k-u a-m-o-n-o-w-e-g-o, a-z-o-t-a-n-u p-o-t-a-s-o-w-e-g-o, a-z-o-t-a-n-u w-a-p-n-i-o-w-e-g-o, s-i-a-r-c-z-a-n-u m-a-g-n-o-

w-e-g-o i f-o-s-f-o-r-a-n-u w-a-p-n-i-o-w-e-g-o d-w-u-w-o-d-o-w-e-g-o (kwaśnego) i w tym celu rozpuszcza się 1/10 wz. 1/100 cz. ciężaru drobinowego odważonego w gramach w litrze wody o ciepło: 16°C. (zatem przy 1/10 cz. cięż. drob. 5·35 g NH_4Cl, 10·11 g KNO_3, 16·40 g $Ca(NO_3)_2$, 24·60 g $MgSO_4 + 7H_2O$, 23·4 g $CaH_4(PO_4)_2$).

Chlorek amonowy, azotan potasowy i siarkan magnowy można łatwo odważyć, gdyż w stanie chemicznie czystym nie zawierają wody krystalicznej.

Azotan wapniowy rozpływa się bardzo łatwo na powietrzu, dla tego trudno jest odważyć go dokładnie w stanie krystalicznym. Dla tego należy pierwej przysposobić ~~w pierw należy~~ roztwór zgęszczony i oznaczyć w 20 lub 25 cc ilość wapna lub ilość kwasu azotowego; z dwóch zgodnych oznaczeń przyjmuje się pośrednią liczbę i ilość roztworu zgęszczonego obrachowaną na litr 1/10 wz. 1/100 norm. roztworu rozcieńcza do 1 l.

Do oznaczenia absorbcyi kwasu fosforowego zaleca Fesca używać fosforanu wapniowego dwuwodowego.

Sól tę przysposabia się w sposób następujący: roztwór fosforanu sodowego zaprawia się lodowatym kwasem octowym, poczem strąca roztworem chlorku wapniowego a osad wymywa tak długo przez oblewanie wodą i zlewanie jej po ustaniu się osadu, aż zniknie oddziaływanie chlorowe. Świeży jeszcze osad rozpuszcza się na zimno w takiej ilości aptecznego kwasu fosforowego, aby osad pozostał w nadmiarze. Przesącz wylewa się na parowniczkę i odstawia w ciepłe miejsce na 2-3 tygodni do krystalizacyi. Ług pokrystaliczny oddala się przez wygniatanie kryształów fosforanu jednowapniowego pomiędzy bibułą, sól suszy nad kwasem siarkowym a resztki przylegającego kwasu fosforowego do kryształów oddala się przez wymywanie ich na lejku bezwodnym eterem.

Ponieważ sól ta nie rozkłada się tylko w słabych roztworach, to badanie absorbcyi przeprowadza się tylko z 1/100 – norm. roztworem (= 7·34 g $Ca H_4 (PO_4)_2$ na 1 l H_2O odpowiadają ~~1·42~~ 1·42 g P_2O_5]:).

W 25 cc tego roztworu oznacza się kwas fosforowy podług metody molybdenowej (p. „przy nawozach").

Do badania absorbcyi używa się gruntu na powietrzu wysuszonego i przesianego przez sito, mające okrągłe otwory na 0·5 mm.

W tym celu 50 g gruntu przesianego oblewa się w kolbie 200 cc 1/10 lub 1/100 norm. roztworu, kolbkę szczelnie zatyka i często kłóce pozostawia przez 48 godzin, poczem ile możności najszybciej przesącza przez wysuszony na powietrzu sączek fałdowany do suchego kubka szklanego, przytrzymując podczas sączenia lak lejek jakoteż i kubek i w przesączu oznacza ilość ciała zaabsorbowanego.

Kesca proponuje przyjąć za współczynnik absorbcyi ilość zaabsorbowanej części składowej wyrażoną w miligramach odnośnie do 100 gruntu jako jednostki.

Nienak należy nadto, aby wyznaczać stosunek siły absorbcyi względem całego roztworu przyjrzeć się, na cały roztwór składa się ciecz, która równocześnie zawiera azotan potasowy, azotan wapniowy, siarczan magnezowy i kwaśny fosforan potasowy (KH_2PO_4) i to po 1/50 cz. drobiny z każdej soli na 1 l roztworu. 500 cc tego roztworu kłóci się często przez 24 godzin z 125 g gruntu, poczem odsącza 300 albo 400 cc cieczy i w przesączu oznacza ilość pojedyńczych części składowych. Wyżej nadmienione jednak należy co do absorbcyjnego zachowania się gruntu, że, podług spostrzeżeń Biedermann'a, absorbcya p-o-d-a-s-u nieznacznie się zmienia przez podwyższenie ciepłoty (o kilka stopni (np. z 15° na 25° C.) podwaja lub potraja (aż do punktu wrzenia, podczas gdy absorbcya kwasu f-o-s-f-o-r-o-w-e-go już przy podwyższeniu się ciepłoty)

się a przez ogrzanie do wrzenia ~~zwiększa~~ wzmaga się jeszcze więcej. Ażeby zatem otrzymać porównawcze wyniki co do kwasu fosforowego, zachowywać należy podczas badań stale oznaczoną ciepłotę; do tego najlepiej się zaś nadaje średnia ciepłota tj. 17° C.

Podług Pillitz'a istnieje dla absorbcyi potasu, amonu i kwasu fosforowego pewien punkt nasycenia, powyżej którego nie są już więcej absorbowane; do nasycenia koniecznym jest pewne minimalne zgęszczenie cieczy; potas i amoniak są absorbowane w ilościach równoważnikowych; stosunkowej wielkości absorbcyi pomiędzy zasadami i kwasem rozpoznać nie można.

W. Pillitz równie jak N. Zalomanoff zarzucają starą metodę (kłócenia gruntu z roztworem) i polecają m-e-t-o-d-ę s-ą-c-z-e-n-i-a, ponieważ z jednej strony odpowiada ona więcej naturalnym stosunkom, gdy z drugiej strony ma dawać zgodne wyniki. Zalomanoff przy badaniu absorbcyi posługiwał się przyrządem przedstawionym na fig. 7.

Fig. 7. Przyrząd absorbcyjny Zalomanoff'a.

Przyrząd Zalomanoff'a składa się z dwóch cylindrów prostopadle ponad sobą ustawionych; dolny podzielony jest na cc, górny z obu stron zatkany kauczukowemi zatyczkami a i b, w których ~~oznaczone~~ osadzone są rurki szklanne c i d. Otwór rurki d znajdujący się wewnątrz cylindra A jest nakryty okrągłym ~~wyciętym~~ kawałkiem szwedzkiej bibuły. Dolny koniec rurki d jest połączony za pomocą węża kauczukowego z rurką e, przechodzącą przez zatyczkę f.; zamiast tych 2 rurek założyć można jedną rurkę szklanną z kurkiem.

Doświadczenie przeprowadza się w następujący sposób, że do górnego cylindra wsypuje się odważoną ilość gruntu przesianego, do badania przeznaczonego; na grunt na-

lewa odmierzoną ilość rozczynu solnego, kłóci i zatyka cylinder. Poczem otwiera się zaciskacz C, przepuszcza pewną, lecz nie całą część cieczy, przez grunt i wreszcie przewód zamyka. Przesączoną ciecz w dolnym cylindrze jakoteż i nad gruntem będącą w górnym cylindrze miesza się razem, w mięszaninie obu cieczy oznacza się ilość zawartych składników i ilość zaabsorbowaną obrachuwuje z różnicy. M. Fesca nie przyznaje jednak, aby ta metoda lepszą była od metody kłócenia.

M. Müller poleca, aby przy wykładach uwidoczniać zdolność gruntu do absorbcyi przez przepuszczanie rozczynów soli przez grunt z dołu do góry.

Fig. 8. Przyrząd absorbcyjny A. Müller'a.

Przyrząd Müller'a składa się z grubej rurki szklannej A na 75 cm długiej, na 4–5 cm szerokiej, którą zatyka się z obu końców zatyczkami kauczukowemi, w których wsunięte są węższe rurki szklanne, zagięte pod kątem prostym; na dno rury wsypuje się najpierwej albo warstwę szkła tłuczonego, albo perełek lub kulek szklannych, potem wkłada warstwę na 1 cm grubą waty szklannej a to w celu zabezpieczenia się, aby ziemia nie zatkała wązkich rurek. Na watę wsypuje się ziemię a na wierzch jej wkłada się jeszcze warstwę waty szklannej. Rurę A łączy się za pomocą rurki kauczukowej z flaszką dwulitrową B, w której znajduje się słaby rozczyn tych ciał, których absorbcyę chcemy uwidocznić. W miejscu c osadza się w wężu kauczukowym kawałek rurki szklannej w kształcie litery T, na trzecią odnogę wkłada się kawałek rurki kauczukowej i zamyka ją ściskaczem. W miejscu e zakłada się ściskacz śrubowy, którym regulować albo zamykać można dopływ cieczy z naczynia B do rurki A. Za odkręceniem śruby ściskacza ciecz z flaszki dostaje się do A; przez odpowiedne nastawienie śruby reguluje się ilość wody wstępującej w ziemię od dołu

do góry. Przez rurkę f spływa ciecz ostatecznie do naczynia podstawionego b. Przez otworzenie ściskacza e umieszczonego na krótkiej rurce odlać można część cieczy pierwotnej a to w celu porównania jej z cieczą przy b wypływającą. Chcąc okazać jak ziemia absorbuje np. węglan potasowy, wkłada się do obu kulek znajdujących się przy rurkach zagiętych pod kątem prostym, czerwonego papieru lakmusowego; w dolnej kulce barwa jego w tej chwili błękitnieje, podczas gdy w górnej zatrzymuje on swą czerwoną barwę, skutkiem tego, że ciecz stykając się z ziemią traci swe alkaliczne oddziaływanie. Do doświadczeń na wykładach najlepiej nadaje się gliniasta, piaszczysta, mało próchnicy zawierająca ziemia, poprzednio wysuszona i przesiana. Rozczyny, których do tego używać należy, powinny być bardzo rozcieńczone i zawierać w 1 l np: 1·5 g węglanu potasowego, 1·5 g krystalicznego fosforanu sodowego itp.

6. Oznaczenie współczynnika absorbcyi podług Knop'a.

(Zachowanie się gruntu względem rozczynu chlorku amonowego.)

Ażeby w celu bonitowania gruntu o ile możności najszybciej oznaczyć „współczynnik absorbcyi," postępuje się podług Knop'a w następujący sposób: 50 albo 100 g (miałkiej ziemi x) miesza się z 5 albo 10 g proszkowanej kredy i z podwójnym ciężarem rozczynu amoniakalnego (100 albo 200 cc) o znanej zawartości amonu. Z salmiaku, używanego w tym celu przysposabia się rozczyn tak zgęszczony, że amon w czasie rozkładu na każdy cc cieczy utraca 1 cc azotu, to znaczy, że w każdych 208 cc wody rozpuszcza się 1 g salmiaku (= 0·2616 g azotu; które przy 0° i 760 mm ciśnieniu powietrza zajmują 208 cc). Ziemię kłóci się z tym rozczynem, pozostawia przez 48 godzin a ciecz jasną przesącza przez suchy sączek. Z przesączu ściąga się szybko pipetą x 20 albo 40 cc i dodaje jedną kroplę kwa-

su solnego, wyparowywa na małej parownicy porcelanowej na łaźni wodnej prawie aż do suchości. Na porcelanowej szalce pozostały salmiak spłukuje się 10 cc wody do jednego przedziału flaszki przeznaczonej do wywięzywania przy azotometrze Knop'a-Wagner'a, zaprawia je 50 cc ługu bromowego, oznacza azot sposobem miareczkowania (p. przy „nawozach,*) oznaczenie azotu") i obrachowuje potem ilość azotu, jaką utraciła cała ilość cieczy (200 cc) przez zetknięcie z miałką ziemią (100 g). Liczbę tę, podającą ilość azotu w cc, nazywa się w krótkich słowach wielkością absorbcyi czyli absorbcyą, podczas gdy Fesca proponuje nazywać współczynnikiem absorbcyi ilość zaabsorbowanego azotu wyrażoną w miligramach odnośnie do 100 g. gruntu jako jednostki.

7. Oznaczenie siły gruntu co do zatrzymywania wody.

Odnośnie co do oznaczenia siły gruntu zatrzymywania w sobie wody, tj. zdolności gruntu utrzymywania pewnej ilości ciekłej wody w swoich porach, polecić można następujące metody:

a. Próby w pracowni.

α. Jeżeli tę właściwość gruntu oznacza się w sposób do dziś praktykowany przez nasycenie wodą pewnej ilości ziemi w lejku, pozostawienie aż do odcieknięcia wody, to otrzymuje się bardzo niepewne i bardzo różne wyniki przy jednym i tym samym gruncie, wachające się często nawet od 30 do 90 odsetek i to podług tego czy badaną była mniejsza lub większa ilość gruntu, jakoteż czy tenże był mniej lub więcej poprzednio rozpulchnionym

*) Miałką ziemią nazywa Knop tę część gruntu jaka przechodzi przez sito mające 400 otworów w 1 □ cm, sito takie odpowiada w zupełności situ które ma otwory okrągłe na 0·5 mm. Jeżeli grunt jest bardzo spoistym, to należy go rozgotować w wodzie i twardym pędzlem przecierać przez sito.

albo nawet rozsklamowany wody. Ażeby (według tego sposobu postępując) do porównawczych wyników (się odnoszących się jednak zupełnie do naturalnych warunków), należy zawsze dowiedzieć jednakowe ilości gruntu np: 100 g, rozrobić je na szalce z nadmierną ilością wody i potem całość wlać na poprzednio odważony lejek, w którego otworze osadzony jest mały sączek. Koniec lejek nakrywa się płytką szklaną i gdy już więcej woda nie odcieka, oznacza się ciężar wody zatrzymanej przez odważenie całego przyrządu. (Wreszcie) Ilość wody zatrzymanej przez grunt obrachowywuje się jakto na zupełnie na powietrzu wysuszony, jakto bezwodny albo raczej przy 100°C. wysuszony grunt.

Podług powyższej próby zdolność gruntu, będącego w stanie n-a-j-w-i-ę-k-s-z-e-g-o rozpulchnienia, jest stosunkowo bardzo wielka, bezwzględnie nas o wiele wyższa przy gruntach gliniastych niż przy gruntach piaszczystych. Tak oznaczoną ilość wody zatrzymującą można n-a-j-w-y-ż-s-z-ą zdolnością zatrzymywania wody. Najniedogodniejszą stroną tego doświadczenia jest to, że grunt jednostajnie do lejka zeszklamowany często albo prawie zawsze nie odcedza nadmiernej wody, tak że zachodzi potrzeba, dociągać ją po pewnym czasie za pomocą pipety z nad powierzchni ziemi. Jeżeli mniej więcej wyniki otrzymuje się, jeżeli suchy grunt sproszkowany zlewa się w lejku nadmierną ilością wody, ponieważ potem nie ma się żadnej pewności, że badany grunt był jednostajnie rozpulchnionym. Przy badaniu siły zatrzymywania wody należy grunt poddać przy doświadczeniu takim warunkom, jakie są o ile możności najpodobniejsze do naturalnych warunków na polu a mianowicie w niższych warstwach podsiębia, które potem można było przy badaniu różnych gatunków gruntu łatwo z sobą pogodzić. Odpowiednio do tego przedsiębierze się doświadczenie w następujący sposób:

β. Walcowata rurka x) ~~walcowa~~ z blachy cynkowej na 16 cm wysoka, 4 cm średniej średnicy mająca (o pojemności 201·06 cc) ma zamiast dna bardzo gęste sitko niklowe. U dołu dostosowany jest do niej podziurkowana rura cynkowa. Przed doświadczeniem na sitko kładzie się nawilżony kawałek cienkiego płótna, przymocowuje go kauczukiem i napełnia wodą aż po sitko. Potem wlewa się do cylindra 200 cc wody o 16° C. i na ścianach zaznacza dokładnie stan wody. Część blachy nad znaczkiem się znajdującą spiłowuje się w tym celu, aby do walca wytłoczonego naczynie płóciennem zmieściło się nie więcej nad 200 cc. W takim razie służyć on może zarazem do oznaczenia objętościowego ciężaru ziemi. Walec wraz z wilgotnym płatkiem odważa się i napełnia ziemią (zmiatką) i zupełnie na powietrzu wysuszoną, (jeżeli ziemia zawiera więcej wody, to otrzymuje się zupełnie inne, za wysokie wyniki, ponieważ cząstki gruntu nie tak ściśle się układają i przy pochłanianiu mogą większą ilość wody; w tym celu rozciera się ją na miałką i jednostajną masę w moździerzyku tak delikatnie, aby nie rozgniotło (znajdujących się) w niej ~~rozciętych~~ kamyczków. Ziemię do walca wsypuje się jednak w małych ilościach i walcem na każdym razem lekko uderza o miękką podkładkę, aby się cząstki ziemi zbliżyły i jednostajnie (na sobie) ułożyły. Walec w ten sposób ziemią napełniony odważa się i ustawia do szklanej wanienki zawierającej taką ilość wody, aby sitko zanurzało się w niej na 5–10 mm, przykrywa kloszem szklannym, dla odcięcia przystępu powietrza i wyczekuje chwili w której ziemia napoi się wodą aż po sam wierzch, co zależy od właściwości gruntu. Przyrząd pozostawia się (więc) we wodzie tak długo, dopóki zwiększa się jeszcze ciężar walca. Cały przyrost na wodzie podaje ilość zaabsorbowanej wody.

Fig. 9. Walec cynkowy.

~~Bardzo mała pewność do takich zanyżonych wyników~~, ~~jak otrzymuje~~ (się przy ~~nasypaniu~~ napawaniu ~~do~~ ~~do~~ (wyżej wzięta ziemia z jej wierzchu)

x E. Wolff zaproponował (w tym celu) dorzanej) czworokątne skrzyneczki; wydaje się jednak, że walce są praktyczniejsze (Wasserschaffe).

~~góry wodą~~ ziemi miałkiej na powietrzu wysuszonej wodą z dołu do góry, ~~napełniając w tych samych warunkach równie grubą warstwę ziemi~~ (16-17 cm) jeżeli podobny cynkowy walec lejkiem zakończony napełni się w tych samych warunkach ~~[illegible]~~ równie wysoką warstwą ziemi, naleje ostrożnie na wierzch wody w nadmiarze i pozostawi go w spokoju, aż nadmiar wody przez lejek odcieknie. Podobnie jak przy wszystkich badaniach mających na celu oznaczenie siły gruntu do zatrzymywania wody uważać należy na ciepłotę, gdyż z podniesieniem się jej własność ta zmienia się w większym lub mniejszym stopniu.

Przy oznaczeniu tej siły szczególnie na tem zależy, aby tę właściwość gruntu obrachować na ziemię na powietrzu wysuszoną, ponieważ stosunki odsetkowe wyrażające ilość pobranej wody w tym tylko wypadku dają jasny przegląd, gdy przeciwnie przy podobnem porównywaniu bardzo różnych ~~wypadków~~ gatunków gruntu wyrównują się one zupełnie lub nawet odwrotnie występują, jeżeli za podstawę rachunku przyjmie się ciężar gruntu wysuszonego przy 100° C. Ta siła gruntu obrachowana na ziemię na powietrzu wysuszoną, zmniejsza się stanowczo o wiele więcej w warunkach wyżej podanych przy rodzajach gruntów gliniastych a nieobfitujących w próchnicę, jak przy gruntach glinkowatych i piaszczystych, zawierających mało próchnicy, podczas gdy przy większej ilości próchnicy wzmaga się porowatość gruntu a z nią znacznie ilość zaabsorbowanej wody. Np. jeden bardzo gliniasty grunt był w stanie przyjąć 27·3% wody, trzy rodzaje średnio gliniastych gruntów 30·5, 30·6 i 31·4%, dwa rodzaje piaszczysto glinkowatych gruntów, bardzo drobno ziarnistych 33·0 i 36·4%, a czarny obfitujący w próchnicę piaszczysto glinkowaty grunt 41·2%, wszystkie ponad stan wysuszenia na powietrzu; jeżeli zaś za podstawę rachunku przyjmie się stan zupełnie odwodniony, to ~~cyfry~~ liczby te przedstawią się w następującym porządku: 36·7, 37·4 – 36·1 – 37·3; 36·0 – 39·0; 48·4, jako stosunki liczb, które po większej części nie dosyć znacznie uwidoczniają charakterystyczne właściwości różnych rodzajów gruntu. O-d-p-o-w-i-e

d-n-i-e-j j-e-s-t z-a-t-e-m n-i-e o-b-r-a-c-h-o-w-y-w-a-ć s-i-ł-y u-t-r-z-y-m-y-w-a-n-i-a w-o-d-y n-a w-a-g-ę, l-e-c-z z-a-w-s-z-e n-a o-b-j-ę-t-o-ś-ć g-r-u-n-t-u.

γ. W rzeczywistości tj. w naturalnem położeniu gruntu zdolność gruntu do zatrzymywania wody jest po większej części mniejszą od tej, jaką wykazują powyższe metody gdyż wtedy ma się do czynienia z o wiele większemi słupami porowatych ciał i łatwo zrozumieć, że w takich okolicznościach tylko włoskowate przestrzenie napełniają się wodą, podczas gdy większe przestrzenie tylko przejściowo wodę zatrzymują i przy opadnięciu tejże dozwalają na wdzieranie się w nie powietrza — wszystko jedno bowiem, czy woda zstępuje od powierzchni czy też wstępuje z dołu, w obu razach — skoro tylko po dłuższym lub krótszym czasie ruch wody ustał i w stosunku zawartości wilgoci nastąpiła równowaga pomiędzy wyższemi i niższemi warstwami.

Po 14 dniowym, przeważnie bardzo silnym i nieprzerwanym deszczu, zatem w stanie zupełnego namoknięcia, w próbkach branych w głębokości 2-30 cm i wprost po przyniesieniu z pola badanych ilości zawartej w nich wody, znalazł E. Wolff u powyżej wzmiankowanych rodzajów średnio gliniastych gruntów przeciętnie tylko 21·8% przy rodzajach drobno piaszczystych gruntów 24·4%, w przeciwstawieniu do obrachowanych 30·8 i 34·7% (podług metody γ) w gruntach na powietrzu wysuszonych.

(A. Mayer poleca postępować w następujący sposób) Aby otrzymać wyniki zbliżone najwięcej do naturalnych stosunków: rurkę szeroką na 1·5-2 cm zawięzuje się od dołu płótnem i napełnia na 1 m wysoko proszkiem z gruntu wysuszonego na powietrzu wśród miernego uderzania o miękką podkładkę. Rurka składa się z dwóch kawałków, połączonych z sobą krótką rurką kauczukową. Dolna część rurki jest prawie na 75 cm długa, tak że w górnej ~~[illegible]~~ rurce ~~[illegible]~~

wysokość słupa
ziemi wynosi 0·25 m. Do tak zestawionej rurki nalewa się szybko z góry pewną ilość wody, przyczem podczas opadania wody próżne przestrzenie pierwej zostają zwilżone, zanim się wodą napełnią. Po pewnej chwili gdy już odcieknie nadmierna ilość wody, zdejmuje się rurkę kauczukową, wybiera z tego miejsca dostat. ilość wilgotnej ziemi, waży ją i oznacza stratę na ciężarze przez wysuszenie przy 100° C. Siłę gruntu sprawdzoną w ten sposób obrachuwuje się na jednostkę objętości przy pomocy „pozornego ciężaru gat" gruntu (p. pod 3).

Liczbę otrzymaną w ten sposób uważać można jako najmniejszą pojemność wody (także bezwzględną podług Mayer'a); ona jest bardzo rozmajtą przy różnych rodzajach gruntów odpowiednio do ich miałkości i porowatości; odpowiednio do naturalnych warunków o wiele większe są tutaj różnice niż przy „całej" pojemności, oznaczenie której nie ma żadnego praktycznego celu. Ta metoda nie jest też dogodną przy gruntach bardzo gliniastych, ponieważ woda tylko bardzo wolno przepływa przez tak głęboką warstwę. W takich wypadkach używaćby można krótszych rurek albo naczyń cynkowych pod β opisanych, ponieważ liczby otrzymane podług metody β i γ średnio zgadzają się z sobą przy bardzo gliniastych gruntach, w tem przypuszczeniu jeszcze, że wszędzie zachodzą jednakowe stosunki co do porowatości. Wollny nie używa jednak w tym wypadku metody β, jak równie metody A. Mayer'a, lecz poleca metodę A. Mayer'a przez siebie zmodyfikowaną. Po wypróbowaniu metody A. Mayer'a we wszystkich kierunkach proponuje on następującą próbę do oznaczenia najmniejszej pojemności:

Do tego służy
90 cm długa rura cynkowa, o wewnętrznej średnicy 4 cm, wydłużona po obu końcach w płytki na 1·5 cm szerokie, osadzone do osi rury pod kątem prostym. Dolny koniec rury zawięzuje się grubem płótnem a grunt do badania przeznaczony wsypuje się częściowo i ubija silnie tłoczkiem. Na górny koniec zakłada się jeszcze 2 rurki szklanne na 10 cm długie a na 4 cm

szerokie. Do szczytów ich przykitowane są mosiężne cylindry rozszerzające się także pod kątem prostym do osi rury w koliste zupełnie równo zeszlifowane na 1·5 cm. szerokie płytki. Płytki po namazaniu ich tłuszczem, układa się jedna nad drugą i ściska się je silnie trzema drewnianemi klamrami. Jedną rurę szklanną połączoną z rurą blaszaną napełnia się także ziemią, drugą zaś rurkę szklanną tylko w jej dolnej części, w tym celu aby po nawilżeniu osiadająca się ziemia mogła ześliznąć się do niej. Próżną część szklannej rurki napełnia się wodą i to tak często, aż woda dojdzie do samego spodu, co obserwować można przez wziernik tj. wycięcie znajdujące się w dolnej części rury, na 2 cm szerokie na 10 cm długie, zakryte płytą szklanną. Wyparowaniu wody zapobiega się przez postawienie rozszerzonego końca rury na płytę szklanną.

Skoro tylko woda dosięgnie najniższej części rury, ściąga się lewarkiem nadmierną ilość wody, rurkę szklanną zatyka korkiem, w którym osadzona jest rurka szklanna śpiczasto wyciągnięta, przez co zapobiega się wyparowywaniu wody i w tym stanie pozostawia rurę przez 36 godzin. Poczem zdejmuje się klamry, za pomocą blachy platynowej rozcina pojedyńcze części rury a oba końce rury szklannej będącej w połączeniu z rurą blaszaną przykrywa się płytą szklanną, aby zapobiedz wyparowywaniu wody. Teraz odważa się rurę, od całego ciężaru odejmuje się ciężar samej rury i płytek szklannych i obrachuwuje wiele waży wilgotny grunt. Poczem wybiera się go starannie do dużej parownicy porcelanowej i suszy przy 100°C. Przed odważeniem wystawia się jeszcze grunt na 24 godzin na działanie powietrza, aby przyciągnął taką ilość wilgoci, jaką posiada powietrze. ~~[illegible]~~. Różnica pomiędzy wilgotnym a suchym gruntem podaje zawartość wody w gruncie, którą oznacza się w odsetkach co do objętości. Objętość zaś rury szklannej oznacza się przez zważenie rury napełnionej wodą przekroploną przy 17·5°C.

Najmniejsza czyli bezwzględna pojemność oznaczona podług tej ostatniej metody

wykazuje zarazem w odsetkach objętościowych ilość powietrza zawartego w gruncie napojonym wodą; w tym celu potrzeba tylko objętość wody porównać z całą porowatością gruntu oznaczoną w takichże samych warunkach.

b. Próby na polu.

Ponieważ wpływ podglebia, wody gruntowej, położenia gruntu w stosunku do okolicy nie daje się w pracowni wypróbować i zbadać, poleca zatem R. Heinrich ~~oznaczać wprost na polu pojemność~~ aby pojemność oznaczać wprost na polu.

Na podstawie wielu doświadczeń, poleca on następującą metodę jako najodpowiedniejszą:

Na gruncie część skibową wybiera się aż do podglebia, na podglebiu ustawia naczynie blaszane bezdna, na 40 cm wysokie o średnicy 20 cm i obsypuje do około wybranym gruntem, przez co wygląda ono jakby zakopane w gruncie. Resztę wybranego gruntu, odpowiadającą przestrzeni zajętej przez naczynie, przepuszcza się przez sito, mające 4 druty na przestrzeni 1 cm przy pomocy jak najmniejszej ilości wody x). Przez podobne przesianie oddziela się wszystkie większe kamyki, kawałki drzewa itp., które potem mogłyby przeszkadzać przy wybieraniu próbki, służącej do oznaczenia wody.

W gruntach piaszczystych zanika nadmierna ilość wody w ciągu kilku godzin; w gruntach gliniastych trwa to dłużej bo 1-2 dni. Po zsączeniu się nadmiernej wody do podglebia, dalsze ubywanie tejże odbywa się bardzo powoli, jeżeli wyparowywaniu na zewnątrz zapobgnie ~~powstrzyma~~ się przez nakrycie naczynia. Po wyjęciu naczynia oddala się górną warstwę ziemi

x) Z taką tylko ilością wody można ziemię przez sito przecierać, przy jakiej nie następuje rozdzielenie się cząstek gruntu według ich ciężaru gatunkowego.

na 2-4 cm grubą a z środka przemokniętej ziemi bierze się próbkę do słoika szczelnie zatkać się dającego ~~nego~~ i poprzednio odważonego. Ilość wody zatrzymanej przez grunt oznacza się przez dłuższe suszenie przy 100° C. próbki w słoiku odważonej i obrachowuje ją tak na 100 g równie jak i na 1 l gruntu.

8. Oznaczenie ~~siły~~ włoskowatości gruntu.

Zdolność gruntu napawania się wodą z dołu do góry w niego wstępującą oznacza się w ten sposób, że rurki szklanne opatrzone podziałką jednocentymetrową na 80 cm wysokie, o średnicy 1·5-2 cm zawiązuje się u spodu cieńkiem płótnem, napełnia przez częściowe dosypywanie miałkiej ziemi i utrząsanie, wreszcie wstawia się na 1-2 cm głęboko w wodę i obserwuje wiele czasu potrzeba, aby wilgoć wstąpiła w ziemię do pewnej wysokości (30-50-70 cm) albo jak wysoko wzniesie się wilgoć po upływie pewnego czasu (1-2-4-8-16-24-48 itd. godzin).

W tych gruntach, o których wyżej była mowa już kilka razy, doszła wilgoć w przeciągu poniżej podanego czasu do następujących wysokości:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
w 24 godzinach	27·3	38·0	16·7	36·3	8·0	28·8	cm.
„ 48 „	35·9	50·8	24·5	49·2	11·9	40·5	„
„ 72 „	41·5	59·5	30·0	57·9	15·2	49·1	„
„ 96 „	44·4	66·2	33·5	63·8	17·5	55·2	„
„ 120 „	46·7	70·0	36·3	68·5	19·2	60·5.	„

Z tego wynika, że większa ilość gliny a częściowo także i próchnica opóźniają bardzo wstępowanie wilgoci z podglebia do wyższych warstw gruntu. I w rzeczywistości dosięgła woda wysokości 70 cm w gruncie Nr. 2 po 5 dniach, w Nr. 4 po 6 dniach, w Nr. 6 po 8

podczas
dniach, gdy w №3 dopiero po 72 dniach, w №1 prawie w 100 dniach a w №5 dopiero po 175 dniach.

Tych samych rurek albo nawet krótszych (np. na 40 cm) użyć można w celu przekonania się, do j-a-k-i-e-j g-ł-ę-b-o-k-o-ś-c-i i j-a-k s-z-y-b-k-o wilgoć z góry powierzchni wody (np: od 4-8 cm.) w ziemię zupełnie na powietrzu wysuszoną. Odnośnie do głębokości rozróżnia się dwa momenty dostrzegania:

a. chwilę, w której ciekła woda zniknęła z powierzchni gruntu, czyli w niego wsiąkła i

b. głębokość, do jakiej wilgoć w gruncie dojdzie, czyli tę chwilę, w której następuje zastój w dalszego przesiąkania a niższe warstwy są jeszcze zupełnie suche.

W powyższych sześciu rodzajach gruntów słup wody na 4 cm wysoki wsiąknął w grunt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
po upływie	4·3	1·8	10·3	3·0	21·0	4·3	godzinach

i to do głębokości:

a.	11·0	12·0	11·4	13·3	11·7	12·0	cm.
b.	13·0	18·1	13·0	19·0	19·0	16·5	„

Ponownie na górne warstwy wilgotne nalany słup wody na 4 cm wysoki zniknął z powierzchni gruntu dopiero

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
po	21·5	9·0	42·0	14·0	80·0	22·0	godzinach

a wilgoć dosięgła głębokości:

a.	21·1	24·3	22·0	25·2	23·0	25·1	cm
b.	23·9	30·0	23·5	30·0	24·7	30·0	„

Drobno ziarnisty piaszczysty lub gliniasty grunt nie pochłania całem najobfitszej wody, lecz woda rozdziela się w nim także tylko do względnej największej głębokości, nawet w obecności tego, że grunt był poprzednio na powietrzu zupełnie wysuszony i że nie był ani całkiem ani częściowo napojony wodą w niższych warstwach.

9. Oznaczenie zdolności wyparowywania (wysychania).

Przy zwykłej ciepłocie pokojowej, w cieniu, posiadają prawie wszystkie rodzaje gruntów, prawie jednakową zdolność wysychania, nawet wtenczas gdy doświadczenie przedsiębiorane się na dosyć grubej warstwie gruntu — przynajmniej jak długo jest większa ilość wilgoci — to znaczy: bezwzględna ilość wyparowanej wody w pewnym oznaczonym czasie zależy prawie tylko od wielkości powierzchni wysychającego gruntu i od ciepłoty otaczającego powietrza. Wyparowywanie w tym wypadku jest jednak tak powolne, że kilka miesięcy potrzeba, ażeby 100–150 g gruntu wodą nasyconego, ułożonego w warstwie na 4–6 cm grubej powróciły do stanu pierwotnego (suchości powietrza.)

Skoro powyższych ziem, różniących się między sobą co do ilości zawartej w nich próchnicy, gliny i piasku, odważonych w ilości 30 (A), 60 (B) i 150 (C) g, ułożonych w warstwach na 1½, 3 i 5½ cm grubych (w cynkowych skrzynieczkach o jednakowej powierzchni a różnej wysokości) jednostajnie i zupełnie nasyconych wodą uchroniły przez czas ich przechowywania w miejscu pozbawionem światła słonecznego i przeciągu, po upływie 96 godzin następujące ilości wody:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
A. . . .	7·689	6·854	6·545	6·523	7·145	7·191	g.
B. . . .	6·833	6·068	6·046	5·920	6·037	6·018	"
C. . . .	6·81	5·96	5·92	6·16.	6·40	6·67	"

10 g gruntu na powietrzu wysuszonego utraciły:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
po upływie 24 godzin	1·751	1·734	1·644	1·610	1·588	1·428.	wody
" " 48 "	3·609	3731.	3·411	3·396	3·264	3·009	"

Wobec tego więc, że te grunta są między sobą bardzo różne, to różnica nie występuje przy tej próbie o tyle wybitnie, aby rozpoznać można było według niej jednakowe grunta jak 2 i 4, 3 i 6.

Dopiero wtenczas gdy się naśladuje n-a-t-u-r-a-l-n-e warunki, gdy się wystawi grunt w d-o-s-t-a-t-e-c-z-n-i-e g-r-u-b-y-c-h w-a-r-s-t-w-a-c-h na otwarte powietrze, na kolejno po sobie następujące działanie b-e-z-p-o-ś-r-e-d-n-i-e-g-o ś-w-i-a-t-ł-a s-ł-o-n-e-c-z-n-e-g-o i c-i-e-n-i-a, występują wybitnie właściwe różnice u różnych rodzajów gruntu. Dobrze jest przy badaniu nowego gruntu do doświadczenia brać r-ó-w-n-o-c-z-e-ś-n-i-e jeszcze jeden lub dwa rodzaje gruntu, poprzednio w tym kierunku zbadane, gdyż w ten sposób otrzymuje się pewną podstawę co do oceniania odnośnej własności w gruncie badanym.

Do badań tego rodzaju używa się powyżej opisanego cynkowego cylindra, który starannie napełnia ziemią, napawa wodą od dołu; każdy taki cylinder wstawia się w szczelną tutkę zrobioną z grubej tektury i większą ilość próbek umieszcza potem obok siebie (z różnemi rodzajami gruntów) w drewnianej skrzyneczce, przykrywa wieczkiem mającem wycięcia

tak wielkie jak walec, tak aby po wystawieniu jéj w oknie zwróconém na południe lub na wolne powietrze bezpośrednie promienie słońca mogły działać jedynie tylko na powierzchnią ziemi. —

Co 24 godzin (albo podług okoliczności co 2–3 dni) wyjmuje się walec z okrywek tekturowych oznacza stratę ~~stratę~~ na ciężarze i potem ważenia te przedsiębierze ~~[illegible] te ważenia~~ podług stanu pogody przez przeciąg 14 dni aż do 4 tygodni, przyczem obserwuje się kilka razy na dzień ciepłotę powietrza w pobliżu przyrządu, stan wilgotności powietrza, każdorazowy stan barometru, jako też stan nieba. Początkowo zauważyć można, że wszystkie rodzaje gruntów, zupełnie wodą napojonych, prawie jednakową ilość wody utracają, wkrótce jednak rodzaje gruntów obfitujących w glinę i próchnicę wolniej wysychać zaczynają niż grunta piaszczyste, a przeważnie takie ziemie, które posiadają wielką siłę włoskowatości i przepuszczają szybko wilgoć z warstw dolnych do górnych tj. ku powierzchni. Następuje pewna chwila, gdzie różnice wyschnięcia są największe, poczem się zmniejszają, aż wreszcie różne rodzaje gruntów przy jednakowych zewnętrznych warunkach wysychają przez pewien czas prawie jednakowo i nakoniec od tej chwili ustalają się powtórnie różnice tak jednak, że teraz gliniaste i próchnicowate grunta wysychają szybciej niż piaszczyste, ponieważ te ostatnie są prawie tak suche jak powietrze, gdy gliniaste zawierają jeszcze znaczną ilość wilgoci. Ponieważ w każdym cylindrze znamy tak ilość ziemi jak i ilość pierwotnie pochłoniętej wody, możemy zatem łatwo obrachować dla każdego okresu czasu odpowiednią ilość wyparowanej wody w odsetkach dla ziemi na powietrzu wysuszonej albo dla pierwotnie zawartej ilości wody.

Ażeby jeszcze lepiej uwidocznić opisany przebieg wyparowywania, wkrótkości po-

dam otrzymane wyniki przez E. Wolff'a przy podobnym szeregu prób z 6 gatunkami różnych gruntów. Nr. 1. jestto czarny, obfitujący w próchnicę, wapno zawierający, piaszczysto-glinkowaty grunt; pozostałe rodzaje gruntów zawierają przeważnie małą ilość próchnicy i to Nr. 2 i 4 są bardzo drobno ziarniste, piaszczysto-glinkowate; Nr. 3 i 6 średnio gliniaste a Nr. 5 jest gruntem bardzo gliniastym. Dodać należy, że ziemie te wystawionemi były podczas dnia w czasie gorąca i pogody przez 8 godzin (½8 rano do ½4 po południu) na bezpośrednie działanie promieni słonecznych, podczas gdy resztę doby stały w cieniu częściowo na wolnem powietrzu przed oknem, częściowo zaś w pokoju.

	1.	2	3.	4.	5.	6.	
Ziemia na powietrzu wysuszona	166·9	181·8	192·5	194·7	207·7	196·8	g
Zaabsorbowana woda	68·71	66·13	60·54	64·31	56·68	59·95	"
" {w odsetkach do ziemi na powietrzu wysuszonej	41·2	36·4	31·4	33·0	27·3	30·6%	
Z tych ilości ~~powstało~~ wyparowało od							
1 do 3 dnia . . .	16·18	19·58	17·97	19·46	15·78	21·52	g
3 " 6 " . . .	11·66	17·20	10·36	14·63	6·81	11·58	"
6 " 12 "	9·59	12·52	8·32	11·52	7·24	7·69	"
w 4 okresie . . .	8·56	8·58	9·31	8·69	8·84	8·01	"
" 5 "	7·26	5·34	8·22	6·30	9·08	7·14	"
W 12 dniach zatem wyparowało wody:	37·43	19·24	36·65	45·61	30·01	39·59	g

albo w odsetkach z pierwotnie zawartej wody:

54·5 7·45 60·5 70·9 52·9 66·0

albo w odsetkach do ziemi na powierzchni wysuszonej:

22·4 27·1 19·0 23·4 14·4 20·2.

Wyparowywanie trzeba zatem przeważnie od tej chwili śledzić, w której występuje najwięcej charakterystyczny okres wyparowywania i to o ile możności zawsze przez porównywanie dwóch rodzajów gruntu normalnego, jednego obfitującego w piasek, drugiego zaś w glinę, obu zawierających średnią ilość próchnicy.

Wyparowywanie wilgoci można znacznie przyspieszyć, jeżeli, postępując według zasady W. Wolff'a, do porównawczych badań użyje się sześcianów mających 6 cm średnicy zrobionych z siatki drucianej. Dno i boki wyściela się bibułą do sączenia, aby zapobiedz wypadaniu ziemi podczas napełniania i utrząsania sześcianów. Poczem oznacza się ciężar odnośnego gruntu, sześcian wstawia do wody przekroplonej na 2 cm głęboko, aby ziemia wodą zupełnie nasiąkła. Wreszcie przyrząd wyjęty z wody zawiesza się w miejscu spokojnem, co pewien czas odważa i zapisuje, tak stratę na ciężarze, jakoteż każdoczesny stan ciepłoty otaczającego powietrza.

6 różnych gatunków gruntu, napojonych zupełnie wodą zawierających (odpowiednio do ich właściwości) 47 do 67 odsetek wody utraciły już po upływie 24 godzin 22·7 do 31·4 odsetek z całej ilości wody.

Co do tego por. jeszcze rozprawę E. Eser'a (Wollny, Forschungen auf d. Geb. d. Agrik-Physik VII. 1884. str. 1).

10. Oznaczenie przepuszczalności gruntu.

Do ilościowego oznaczenia przesiąkanie wody przez grunt czyli zdolności gruntu do przepuszczania wody używa się skrzyneczki cynkowej na 25 cm wysokiej a na 3 cm w kwadrat szerokiej i mającej u dołu lejkowate zakończenie w rurkę wydłużone. Rurkę zatyka się watą ~~tak~~ w ten sposób, aby część jej wystawała jeszcze po za rurkę a lejkowate zagłębienie wypełnia się grubszym piaskiem. Piasek i watę zwilża się wodą i odważa. Poczem wśród lekkiego utrząsania wsypuje się miałkiej ziemi na powietrzu wysuszonej aż do wysokości 16 cm; przyrząd wraz z ziemią znowu odważa, zapisuje ciężar wsypanego gruntu i ziemię powoli i ostrożnie polewa ~~się~~ wodą. Skoro zbytnia woda odcieknie odważa się cały przyrząd i równocześnie oznacza ilość zatrzymanej wody a tem samem zdolność ziemi do zatrzymywania wody i ilość pochłoniętej wody, która prawie zgadza się z ilością oznaczoną za pomocą metody podanej pod 7: a β.

Poczem nieporuszając ziemi na powierzchni nalewa się do blaszanki wody do wysokości 8 cm (co w tym przyrządzie odpowiada 60-70 g) skrzyneczkę nakrywa taflą szklanną i obserwuje jak wiele czasu upłynie, zanim woda zupełnie odcieknie, albo też, zanim przesączy się przez ziemię 50 cc wody. Odciekanie wody poczyna się z chwilą nalania wody na wilgocią nasycony grunt i ustaje natychmiast, skoro ciecz zniknie z powierzchni gruntu. Przy powtórzeniu tego doświadczenia upływa więcej czasu niż przy pierwszej próbie. Można zatem doświadczenie trzy razy powtórzyć i z otrzymanych wyników obrachować liczbę pośrednią.

Ilość powyżej wymienionych rodzajów gruntu w warstwie na 16 cm wysokiej przepuściły słup na 8 cm wysoki po upływie godzin:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1	23.	19	153	22½	100	60½
2	30	20	193	26	143	77
3	40	22	218	29	156	89
Średni czas	31·0	20·3	188·0	25·8	133·0	75·8.

Badane rodzaje gruntów były drobno ziarniste i bardzo łatwe do rozsklasowania. Próbnice przy powtórnem badaniu ziem grubo ziarnistych nie są tak szczelne, jeżeli nachowuje się wszelkie ostrożności.

11. Oznaczenie zdolności gruntu do pochłaniania pary wodnej.

Zdolność gruntu do pochłaniania wilgoci z otaczającego powietrza, nagęszczania par wodnych w sobie oznaczyć można w 4 różnych kierunkach a otrzymane wyniki łatwo z sobą porównać.

a. Dokładnie odważoną próbkę (10-20 g) rozpościera się w płytkiej kwadratowej skrzynecze cynkowej na powierzchni 25 □ cm, pozostawia przez kilka dni, przez przeciąg tego czasu kilkakrotnie waży i zapisuje możebne zmiany na wadze obok obserwacyi każdorazowego stanu ciepłoty powietrza, dopóki ciężar ziemi nie ustoi się stałym przy jednakowej ciepłocie powietrza. Potem suszy się próbkę przy 100° C. i oznacza jak wiel-

ką ilość higroskopijnej czyli mechanicznie pochłoniętej wody w pewnej ciepłocie przytrzymać może ziemia na powietrzu wysuszona. Interesującem także będzie oznaczyć zachowanie się ziemi na powietrzu wysuszonej w czasie suszenia jej nad kwasem siarkowym (pod dzwonem szklannym), równie jak przy mianie podniesionej ciepłocie pod wpływem bezpośredniego światła słonecznego, albo też ubytek na ciężarze przy stałem podniesionej, jednostajnie trwającej ciepłocie powietrza np: przy 20°, przy 30° lub przy 40° C.

Przy porównawczych badaniach dochodzi się do podobnego wyniku jeżeli najpierwej wysuszy się odważoną próbkę gruntu w skrzynieczce szklanej przy 100° C. albo nad kwasem siarkowym i oznaczy przyrost na wadze, spowodowany przez pochłanianie wilgoci przy zwykłej ciepłocie z otaczającego powietrza.

Ilość zaabsorbowanej i przytrzymanej wody przez ziemię na powietrzu wysuszoną, pochodzącą z różnych rodzajów gruntu zawierających jednakową ilość próchnicy stoi w ścisłym związku z ilością gliny jaką w sobie ziemia zawiera. Z podniesieniem się ilości próchnicy wzrasta także przytoczona własność gruntu, tak, że w próchnicę obfitującej grunt piaszczysty zatrzymuje często równie lub więcej nawet wilgoci w stanie wysuszenia na powietrzu niż grunt gliniasty zawierający małą ilość próchnicy. Ilość wilgoci jaką absorbują czyli pochłaniają w sobie różne rodzaje gruntów przy jednakowej ciepłocie powietrza jest bardzo różną i waha się w ogóle w granicach od ½ do 7 odsetek odnośnie do bezwodnego gruntu. Do wysuszenia ziemi aż do stałego ciężaru nad kwasem siarkowym

przy zwykłej ciepłocie potrzeba 4 do 7 dni a zmaleriona strata na ciężarze jest potem jeszcze mniejsza o 0·2 do 1·5 dziesiątki, niż wtenczas gdy ziemia się suszy przy 100° C.

b. Ziemia na powietrzu wysuszona może przy zwykłej ciepłocie pochłonąć jeszcze większą ilość wilgoci, jeżeli umieścimy ją w przestrzeni nasyconej parami wodnemi. Aby się o tem przekonać umieszcza się probkę zupełnie na powietrzu wysuszoną (a) w płaskiej cynkowej skrzyneczce nad naczyniem, na którego dnie znajduje się woda i przykrywa szczelnie dzwonem szklannym. Potem oznacza się przyrost na ciężarze 3 lub 4 razy, na każdym razem po upływie 24 godzin. Równocześnie pod tym samym dzwonem szklannym należy umieścić próżną skrzyneczkę cynkową takiej samej wielkości i badać czy i jak wiele przybrała na ciężarze. W ten sam sposób oznaczyć można przyrost na wadze, jeżeli grunt wysuszony do wilgotności powietrza przy ciepłocie 15° C.

Piaszczyste i gliniaste grunta nasycają się w ten sposób już po upływie 24 godzin prawie zupełnie wilgocią i ciężar ich potem nie zmienia się albo tylko bardzo powoli wzrasta i to w wypadku, jeżeli nie zawierają większych ilości łatwo rozpuszczalnych albo rozpływających się soli, te bowiem bardzo znacznie wpływają i podnoszą skłonność gruntu do absorbowania wilgoci z powietrza. Rodzaje gruntów zawierające większe ilości gliny lub próchnicy (np. w ilości 10 g) należy pozostawić pod dzwonem co najmniej 3–4 dni, aby się wilgocią zupełnie nasyciły. Przytem potrzeba obserwować i zapisywać ciepłotę powietrza znajdującego się pod dzwonem obciążonego parami wodnemi. Ilość zaabsorbowanej wilgoci przez grunta zupełnie na powietrzu

wysuszone należy przeważnie do ilości gliny i próchnicy, różnice jednak zachodzące przy rozmaitych rodzajach gruntów w ogólności nie są tak znaczne, jak przy zwyczajnych warunkach w stósunku do ilości wilgoci zatrzymanej przez ziemię wysuszoną na powietrzu; po największej części wchłaniają się one tylko pomiędzy 0·2 do 2·5 odsetek bezwodnego gruntu.

c. Te same skrzynieczki cynkowe i te same rodzaje gruntów, jak pod a i b, użyć można do zbadania ilości pochłoniętej wilgoci, jeżeli grunt wystawi się przez noc na wolnem powietrzu na wpływ (mniej lub więcej silnego) o-p-a-d-u r-o-s-y. Przytem należy o ile możności najstaranniej zapisywać obfitość opadu rosy, ciepłotę powietrza, jasność lub stan zachmurzenia nieba. Należy również obserwować jak grunt zachowywać się będzie, jeżeli skrzynieczki z równemi ilościami ziemi i przy zupełnie zresztą równych warunkach postawimy na noc na pustym roślinności pozbawionym do świeżo uprawionej roli podobnym obszarze a równocześnie inne na przestrzeni okrytej darniną.

d. Nakoniec zwracam uwagę jeszcze na to, że spostrzeżenia robione podług b i c, przeważnie wtenczas mają wartość praktyczną, jeżeli się przedsiębierze nie tylko z małemi i bardzo rozpulchnionemi próbkami ziemi, lecz gdy równocześnie rozszerza się badanie na zachowanie się mniej lub więcej g-r-u-b-y-c-h w-a-r-s-t-w g-r-u-n-t-u w przestrzeni nasyconej parą wodną lub bez wystawionych na wolne powietrze podczas nocy, pod wpływem ochłodzenia się atmosfery i opadów rosy. W tym celu użyć można skrzynieczek cynkowych jak przy a, jednak głębszych, tak aby warstwa gruntu w różnych skrzynieczkach dochodziła grubości ½ – 1½ – 3 – 6 cm. Badany grunt należy pierwej zupełnie na powietrzu wysuszyć i jednostaj-

nie rozdrobnić; przytem doświadczeniu potrzeba dokładnie oznaczyć:[1] jak wielką ilość wilgoci pochłonęły warstwy gruntu różnej grubości w pewnym oznaczonym czasie, 2) jak głęboko wciska się wilgoć w jednakowym czasie, 3) jak wiele czasu potrzeba (przy obserwacyach w przestrzeni nasyconej parą wodną), aby rozmajcie grube warstwy gruntu prawie zupełnie nasycić wilgocią w danych warunkach.

Nadmienić tu wypada że E. Heiden przekonał się na podstawie badań (Denkschrift zur Feier d. 25 jährigen Bestehens d. agrik-chem. Versst. Pommritz. Hannover 1883 str. 164) ~~doszedł do wyniku~~, że zdolność pól uprawnych do zagęszczania w sobie pary wodnej równa się prawie zeru. Używany w tym celu przyrząd opisany jest w tym pamiętniku jakoteż w: Wollny, Forschungen etc. VII. 1884. str. 324.

12. Oznaczenie zdolności gruntu do pochłaniania tlenu z powietrza atmosferycznego.

W tym celu 50-100 g gruntu wsypuje się do flaszki a znanej pojemności np: na 500 cc, dolewa tyle wody przekroplonej, aby grunt zawierał 20% wilgoci i flaszkę szczelnie zatyka.

Po 8-14 dniach bada się powietrze na O, N i CO_2 i oznacza ubytek tlenu i ilość utworzonego kwasu węglowego; azot powietrza nie zmienia prawie swej objętości.

Jeżeli rozchodzi się jedynie o oznaczenie współczynnika absorbcyi gruntu względem tlenu, to podług Fr. Schütze'go, zwilża się 25 g gruntu zgęszczonym ługiem potasowym w odpowiednem naczyniu szklannem, które łączy się szczelnie z azotometrem, w którym pewna ilość atmosferycznego powietrza zamkniętą jest za pomocą rtęci i kłóci kilka razy pod-

czas badania. Zmniejszenie się ilości powietrza nasyconego w przyrządzie (po 1–4 dni) podaje ilość zaabsorbowanego Azotu.

W tym względzie polecić mogę rozprawę G. Amon'a: „Untersuchung über das Condensationsvermögen der Bodenconstituenten für Gase" (Wollny: Forschungen etc. 1879. Tom II str. 1).

13. Oznaczenie przewietrzalności gruntu.

a. Badania w pracowni.

Urządzenie przyrządu używanego przez G. Amon'a do tego doświadczenia zrozumieć można nawet z samego opisu:

W 2 gazometrach zagęszcza się powietrze, jak zwykle przez ciśnienie wody w gazie umieszczonej, a w razie gdyby potrzeba było silniejszego ciśnienia za pomocą rury lejkiem zakończonej wśrubowanej do otworu, którym woda wpływa do gazometru. Rury odprowadzające powietrze z gazometru, każda dla siebie kurkiem zaopatrzona, połączone są z sobą rurką szklaną w kształcie litery T. Używanie dwóch gazometrów nadaje umożliwia przeprowadzać badanie bez przerwy przez czas nieograniczony; podczas gdy jeden funkcyonuje, z drugiego wypuszcza się wodę. Rura odprowadzająca powietrze jest połączona z regulatorem gazowym, wskazującym dokładnie przechodzące objętości powietrza aż do 1/100 cz. litra; kurki odprowadzające i odprowadzające powietrze umieszczone przy regulatorze gazowym służą do regulowania ciśnienia. Z regulatora gazowego przechodzi powietrze przez rurkę wypełnioną chlorkiem wapniowym, z której do flaszki, zawierającej na dnie czysty kwas siarkowy

u góry kawałki pumeksu zwilżone kwasem siarkowym a z niej znowu do przyrządu ogrzewającego wz. oddziaływającego, w którym przechodzi przez rurę ołowianą 8 cm długą, umieszczoną we wodzie o stałej ciepłocie. Z rury tej dostaje się już powietrze do właściwej rury doświadczalnej:

jest to poziomo leżąca rura z blachy cynkowej zrobiona na 1·25 m długa, 0·05 m szeroka; w górze w odległości 6 cm od szczytu jest otwór, w którym umieszcza się manometr wodny napełniony. Rurę zatyka się z obu końców czopkami kauczukowemi przedziurawionemi, w których osadza się rurki szklane służące do wprowadzenia i odprowadzenia powietrza. Do rury wkłada się dwa sitka zrobione z bardzo cienkiego drutu mosiężnego, szczelnie do ścian rury przylegające, pomiędzy które nasypuje się ziemi. Rura otoczona jest od zewnątrz cylindrem cynkowym, który ma w równych odstępach 3 skośnie leżące rurki, w które wstawia się ciepłomierze. Przestrzeń pomiędzy rurą a cylindrem napełnia się wodą, której ciepłotę utrzymuje się w jednakowej wysokości przez dopuszczanie ciepłej lub zimnej wody.

Sposób napełniania, wysokość ciśnienia, stopień ciepłoty powietrza i gruntu zbadać pierwej należy przy każdej próbce, aby w podobny sposób postępować przy doświadczeniach porównawczych.

b. Doświadczenie na polu.

Przy badaniu fizycznych własności gruntu wiele nam należy, aby je przeprowadzić w sposób odpowiadający najwięcej naturalnemu położeniu gruntu. R. Heinrich zaleca w tym celu następujące doświadczenie:

Fig. 10. Przyrząd do oznaczania przewietrzalności gruntu według R. Heinrich'a.

Blaszanka (C) sporządzona z grubej blachy żelaznej, służy do przeprowadzania powietrza przez grunt. Otwór jej jest wielki na 10 □ cm, wysokość zaś dochodzi do 20 cm. W połowie wysokości (10 cm) przylutowanym jest do niej pod kątem prostym pierścień z blachy żelaznej na 5 cm szeroki, w ten sposób można więc blaszankę zagłębić w ziemię aż na 10 cm.

Po wciśnięciu jej w grunt obejmuje ona w sobie sześcian ziemi = 10×10×10) 1000 ccm. — Część blaszanki znajdująca się nad ziemią tworzy rodzaj zbiornika powietrznego; za pomocą otwartych rurek jest on w połączeniu z flaszką B, mającą 10 l objętości, powietrze w niej zawarte przechodzi do blaszanki skutkiem ciśnienia wywartego przez odpływającą wodę z A do B i potem przy odpowiedniem ciśnieniu przeciska się przez ziemię. Woda doprowadza się za pomocą pojedyńczego lewarka a ciśnienie osiąga się przez umieszczenie wysoko zbiornika A napełnionego wodą. Środkowa flaszka połączona jest jeszcze z wodnym albo z rtęciowym manometrem, który służy do mierzenia wysokości ciśnienia. Cały przyrząd połączony jest za pomocą rurek szklannych i grubych rurek kauczukowych.

Dla oznaczenia ciśnienia potrzebnego do przeciśnięcia powietrza przez grunt należy po każdem zwiększeniu ciśnienia poczekać 1-2 minut i przekonać się o stanie manometru, czy w przeciągu tego czasu powietrze przechodziło przez grunt. W tym celu przerywa się strumień dopływającej przez nałożenie zacisku umieszczonego przy lewarku.

Ponieważ zaś blaszanka daje się wcisnąć tylko w wilgotny grunt, znalezione zatem ciśnienie odnosi się zawsze do w-i-l-g-o-t-n-e-g-o gruntu.

Dr. Heinrich, po przeprowadzeniu wielu odrębnych prób, poleca następującą metodę przy której przeprowadza się równocześnie dwa oznaczenia: przewietrzalności

i zdolności ~~przeprow~~ zatrzymywania wody. Przed wsypaniem ziemi do cylindra blaszanego (przez sito) w sposób powyżej opisany ustawia się na gruncie (podglebiu) rodzaj rury mosiężnej lanej, lejkowato rozszerzonej i za pomocą korka ~~ustawia~~ osadza się ją szczelnie ~~do rurki~~ (w rurce) umieszczonej ponad środkiem sita (rura metalowa lejkowata ma okrągły otwór o średnicy 1 cm): Teraz dopiero spławia się ziemię do naczynia. Przed wzięciem próbek gruntu w celu oznaczenia zawartej w nich wody, oznacza się przewietrzalność i łączy metalową lejkowatą rurę za pomocą rurek kauczukowych i szklannych z szczelnie zamkniętym cylindrowatą miarą szklanną, do której przez lewarek wpływa strumień wody regulowany za pomocą zaciskacza. Woda wpływająca do cylindra (przy jednostajnem ciśnieniu) musi przecisnąć przez dotyczący grunt równą objętość powietrza. Ciśnienie, jakie koniecznem jest, aby przezwyciężyć opór nawilżonego gruntu, mierzy się równocześnie za pomocą manometru wodnego połączonego z cylindrem.

Podobne urządzenie umożliwia oznaczyć nietylko nadmiar koniecznego ciśnienia, lecz także i przeciąg czasu w jakim przez grunt przeciśniętą zostanie pewna ilość powietrza przy oznaczonem ciśnieniu.

Zwykłe uprawne grunta łatwo przepuszczają powietrze już przy ciśnieniu 2 cm wody; w przyrządzie powyżej opisanym przepuszczają one na minutę co najmniej 40-60 ccm powietrza. Grunta, które w tych warunkach przy 20 cm ciśnienia zupełnie nie albo trudno przepuszczają powietrze (okazujące np. 40-50 kropel przypływu wody na minutę) nie nadają się zupełnie pod uprawę.

14. Oznaczenie ilości ciepła absorbowanego przez grunt.

a. Szklienną skrzynkę z blachy cynkowej mającą 6 cm średnicy, napełnia się w ilości możności najmielszą, na powietrzu wysuszoną ziemią, wystawia na kilka godzin na bezpośrednie działanie światła słonecznego podczas zmiennej, dokładnie oznaczyć się dającej ciepłoty powietrza (25–35° C. w słońcu) i obserwuje, o ile podnosi się ciepłota na powierzchni, w górnej na 1 cm grubej warstwie badanej ziemi. Skrzynecki należy przedtem wtórnie jeszcze w odpowiednie pudełka tekturowe i ustawić w skrzynce drewnianej, aby ciepło słoneczne działało tylko na powierzchnię ziemi.

Chcąc nas zbadać do jakiej głębokości i w jakim stopniu wnika w ziemię ciepło słoneczne zaabsorbowane od powierzchni, do doświadczenia używać potrzeba coraz większych ilości gruntu i odpowiednio głębszych naczyń. Nieraz należeć może na tem, aby zbadać zachowywanie się mniej lub więcej wilgotnego gruntu względem ciepła słonecznego, np. gdy ziemia zawiera 5 albo 10 albo 20% wody, przez tej ilości jaka się w nim jeszcze znajduje po wysuszeniu na powietrzu.

b. Drugie doświadczenie polega jedynie na tem, iż mają ilość gruntu na powietrzu wysuszonego wystawia się w kolbce przez pewien czas na działanie ciepłych promieni słońca i bada podnoszenie się ciepłoty ziemi.

Oznaczyć przytem można równocześnie stratę na ciężarze, jaką ponosi grunt na powietrzu wysuszony w ilości np. 50 g w przeciągu pewnego czasu np. ½ – 1 – 2 i więcej godzin i wreszcie jak szybko znowu przybierze utraconą wilgoć w średnio wilgo-

tnego powietrza, gdy się go umieści w miejscu pozbawionem promieni słonecznych.

15. Oznaczenie zdolności gruntu co do przewodnictwa ciepła.

Zdolność tę oznaczyć można jużto pod wpływem bezpośrednich promieni słońca, jużto w ten sposób, że powyższe sześcienne skrzyneczki cynkowe albo też o ile możności kuliste, cieńkie szklanne kolby nasypuje się ziemią na powietrzu wysuszoną wśród wstrząsania i uderzania o miękką podkładkę i w środku umieszcza kulę ciepłomierza rtęciowego. Poczem umieszcza się je w przestrzeni ogrzanej i bada, jak wiele czasu potrzeba, aby ziemia w punkcie środkowym przybrała oznaczoną ciepłotę np. 70 albo 80 °C.

Doświadczenia zaś co do zdolności gruntu zatrzymywania przez dłuższy lub krótszy czas przyjętego ciepła można bardzo łatwo nawiązać do badań podanych pod 14 i 15. Potrzeba tylko dochodzić, jak wiele czasu potrzeba, aby ziemia w tych naczyniach zawarta, ogrzana do 70-80 °C., ostygła w środku naczynia do ciepłoty otaczającego powietrza albo też do 20 lub 25 °C.

Co do tego polecam wreszcie rozprawę Fr. Wagner'a jakoteż i przyrząd na str. 7 tam opisany: Wollny, Forschungen auf d. Geb. d. Agrik = Phys. VI. 1883 str. 1.

16. Oznaczenie spójności i przyczepności gruntu.

Ścisłość czyli spoistość gruntu w stanie suchym, równie jak i lepkość i przyczepność gruntu wilgotnego do drzewa i żelaza są to, jak wiadomo, własności bardzo ważne, podług których gospodarz przedewszystkiem rozróżnia grunta na lekkie i ciężkie. Własności te nie-

stały oznaczać można zaledwo w przybliżeniu i to na małych ilościach gruntu.

a. Wielu oznaczenia ścisłości czyli spoistości gruntu wysuszonego na powietrzu, zarabia się ziemię z wodą i formuje z niej równoległe czworoboczne kawałki na 5 cm długie, na 1 cm grube i 1 cm szerokie, albo (według Haberlandt'a) laski o średnicy 2 cm za pomocą szklanej rurki na 10 cm długiej, poczem te kawałki lub laski suszy na powietrzu i bada jakie ciśnienie potrzeba wywrzeć, czyli jaki ciężar należy, aby je tępym nożem przeciąć. Do tego używa się odpowiedniego przyrządu, zbudowanego na kształt jednoramiennej wagi.

Doświadczenie należy kilkanaście razy przeprowadzić, aby znaleść właściwy sposób postępowania. Tych samych albo podobnie uformowanych kawałków gruntu używa się także do mierzenia o ile grunt zmniejsza swoją objętość przez wysuszenie.

b. Inny sposób oznaczania spójności gruntu wilgotnego podług Dr. Heinrich'a jest następujący:

pewną ilość gruntu zarabia się na jednostajną masę z taką ilością wody, jaka odpowiada 50% najwyższej pojemności wody według doświadczeń dokonanych w pracowni. Poczem tak przysposobioną ziemię dziela się pomiędzy dwoma płytkami szklanemi wielkości 1 □dem, mającemi po jednej stronie (zewnętrznej) haczyki. Warstwa ziemi znajdująca się pomiędzy płytkami powinna być długą na 5–10 cm. Część ziemi wystającą po za brzegi płytek ścina się nożem. Górną płytkę zawiesza się na nitce a do dolnego haczyka, przyczepia się koszyczek, do którego wsypuje się małe ilości piasku tak długo, dopóki się słupa ziemia nie przerwie. Odważoną płytkę wraz z przylegającą ziemią i koszyczkiem waży się a ich ciężar odpowiada sile potrzebnej do przerwania spójności warstwy ziemi o przekroju 1 □dem.

Metody tej używać należy przy takich gatunkach ziemi, których przyczepność do płytki żelaznej jest większa od spójności gruntu.

c. W celu oznaczenia przyczepiania się wilgotnych odrzejów gruntu do drzewa i żelaza, zwilża się próbkę połową tej ilości wody, jaką grunt najwyżej pobrać może, umieszcza w większem naczyniu i wyrównywa powierzchnię gruntu. Poczem silnie przyciska się płytkę z blachy żelaznej albo bukowego drzewa o przekroju 1 □ dcm przyciska się silnie do powierzchni ziemi tak, aby płytka metalowa lub drewniana przylegała szczelnie do gruntu. Do haczyka umieszczonego na drugiej stronie płytki przywiązuje się nitkę, tę przeprowadza przez bloczek i na drugim końcu jej przywiązuje koszyczek. Do niego tak długo dodaje się piasku, aż się płytka od gruntu oderwie. Siła potrzebna do przezwyciężania przyczepności odpowiada ciężarowi koszyczka wraz z tą częścią nitki, która sięga po wierzchołek bloczka, po ~~oderwaniu~~ odjęciu jednak ciężaru oderwanej płytki i pozostałej części nitki.

VII. Zestawienie wyników badania gruntu.

Sposób obrachowywania wyników rozbioru wyjaśniłem już poprzednio na str. ...; na str. ... podałem również sposób używany przez Knop'a przy zestawianiu wyników rozbioru gruntu.

Pozostaje jeszcze podać dokładne zestawienie rozbioru gruntu, dokonanego przy pomocy różnych kwasów, np. g-r-u-n-t-u p-i-a-s-e-k-u-s-t-o g-l-i-n-k-o-w-a-t-e-g-o.

	Wierzchnia warstwa gruntu. %	Spodnia warstwa gruntu. %
I. Mechaniczny rozbiór (według metody Schöne'go).		
Ziarnka mineralne powyżej 0·10 mm	2·45	5·75
" " do 0·05 — 0·10 "	28·35	26·63
" " " 0·01 — 0·05 "	36·32	34·30
Miałka ziemia mineralna aż do 0·01 mm:	32·88	30·32
II. Skład chemiczny:		
Woda hygroskopijna	2·19	1·34
Obrachowanie na bezwodny grunt:		
Wody chemicznie połączonej	2·421	1·765
Próchnicy	1·945	0·319
azotu	0·196	—
amoniaku	0·0094	—
kwasu azotowego	0·0038	—
chloru	0·0042	0·0045
Cała strata na ciężarze przez żarzenie	4·366	2·084
A. Części składowe rozpuszczalne w kwasie solnym:		
Kwas krzemowy	0·21	0·13
Kwas fosforowy	0·134	0·041
Kwas siarkowy	0·051	0·027

Tlenek żelazawy	0·199	0·094
Tlenek żelazowy	2·975	2·696
Glin	0·954	0·897
wapno	0·574	0·792
albo węglan wapniowy	1·025	1·413
Magnezya	0·207	0·187
albo węglan magnowy	0·434	0·393
Potas	0·173	0·098
Soda	0·051	0·038
Razem	6·156	5·827

B. Składniki rozłworzone przez kwas siarkowy:

Kwas krzemowy	10·856	9·444
Glin (+ Tlenek żelazowy)	4·855	4·554
Wapno	0·214	0·201
Magnezya	0·220	0·221
Potas	0·377	0·457
Soda	0·262	0·571
Razem (jako glina)	16·784	15·448

C. Składniki rozłworzone przez kwas fluorowy:

Glin	1·666	0·829
Wapno	0·097	0·179

Potas	0·415	0·439
Soda	0·282	0·349

Z tego obrachowuje się:

Feldszpat potasowy	2·457	2·599
Feldszpat sodowy	2·385	2·952
Piasek (kwarcowy)	67·852	71·090
Razem	100·000	100·000

III. Ilość przyciągniętej wody 31·36 26·97

IV. Współczynnik absorbcyi podług Knopa'a 45·02 43·05

VIII Zasadnicze punkta do oceniania dobroci gruntu podług wyniku rozbioru.

Przy ocenieniu dobroci gruntu nie można brać za podstawę obecności tej lub owej części składowej, tego lub owego zachowywania się gruntu jako obecności ciał pożywnych w formie najprzystępniejszej do rozpuszczania się, ani też pojedyncze sprzyjające własności fizyczne nie stanowią podstawy dobroci gruntu; na grunt, jako na siedzibę korzeni roślin wpływa wiele czynników, których może całkiem jeszcze nie znamy, albo nie mamy stałych podstaw do oceniania grunie przyjaznych lub szkodliwych wpływów. Niektóre korzystne warunki znacznie ulepszonemi być mogą przez wpływ innych mniej przyjaznych okoliczności. Przytem nie rozstrzygają też wreszcie same chemiczne i fizyczne własności gruntu, albowiem szczególniej uwzględniać należy także i stosunki podglebia. Grunt zachowujący się bardzo przy-

jaźnie pod względem chemicznym i fizycznym może nie odpowiedzieć przeciętnemu oczekiwaniu, jakie w nim gospodarz pokłada, ponieważ np. zbyt mała wody gruntowej do gruntu nie jest przyjazny, albo grunt jest zawsze wilgotnym.

Powyżej już powiedziałem, o ile pewne szczególne cechy składowe wpływają, że grunt zupełnie zwięzła dobry staje się nieurodzajnym, wreszcie nieurodzajnym też będzie taki grunt, który zawiera większą ilość chlorków, np. 0·1 – 0·25 % soli kuchennej, pewną ilość siarczku żelaza, siarkanu żelaza lub cynku; łatwo rozpuszczalne sole magnezowe, nawet sam węglan magnezowy są także szkodliwemi, jeżeli ilość ich przewyższa nad ilością węglanu wapniowego zawartego w gruncie i na dłużej znajdować się one mogą w większej ilości, jeżeli tylko węglan wapniowy ma ilościowo nad niemi przewagę.

Wielką zazwyczaj nieurodzajność gruntów serpentynowych wówczas dopiero należy do szkodliwego wpływu, jaki wywierają łatwo rozkładające się i wodę zawierające krzemiany magnezowe, gdy grunt zawiera za małe ilości wapna.

Nieraz natrafić można na grunta, które mimo znacznej miąższości ziarna, znacznej głębokości uprawy, pomimo fizycznych, przyjaznych właściwości i silnego nawożenia, dają tylko bardzo małe zbiory. Taki przypadek zachodzić może przy gruncie, składającym się prawie przeważnie z miałkiego kwarcowego piasku i drobno sproszkowanej próchnicy z znaczną przymieszką mułu albo węglanu wapniowego. Podobnie zachowuje się też wapno torfowinowe, które przedstawia się jako bardzo pulchna i miałka masa a składa się przeważnie z węglanu wapniowego albo z mieszaniny tegoż z miałkim piaskiem kwarcowym.

Potrzeba zatem uwzględniać także i inne stosunki, aby nie zbłądzić przy ocenianiu dobroci gruntu. Jeżeli się tak postępuje i bada grunt, jak powyżej wskazałem, w najrozmaitszych kierunkach, zatem nie tylko co do składu chemicznego, lecz także i co do mechanicznych i ważniejszych fizycznych własności, to rozbiór gruntu, choćby nawet przedstawiał niejakie braki w pewnym względzie, może podać przecież prawdziwie ważne wskazówki z jednej strony co do ~~bonitowania~~ b-o-n-i-t-o-w-a-n-i-a, jak i z drugiej strony co do w-i-ę-k-s-z-e-j lub m-n-i-e-j-s-z-e-j u-r-o-d-z-a-j-n-o-ś-c-i wz. co do o-d-p-o-w-i-e-d-n-i-e-g-o n-a-w-o-ż-e-n-i-a i o-b-r-o-b-i-e-n-i-a gruntu.

G. Thoms (Zur Wertschätzung d. Ackererden. Ryga 1888). badając pewną liczbę gruntów z prawego i lewego brzegu Memlu doszedł do przekonania, że jakość tj. urodzajność tychże stoi w mniej więcej już opisanych stosunkach do proporcyi mięszaniny piasku i gliny – grunta są tam w ogólności tem urodzajniejsze, im więcej gliny a mniej piasku zawierają – do zdolności zgęszczania pary wodnej, do ilości zaabsorbowanego amoniaku, do części składowych (szczególniej do potasu) rozpuszczalnych w 10 % kwasie solnym, do zawartości wapna, magnezyi, kwasu fosforowego, azotu, do całej ilości potasu, do różnicy: pomiędzy próchnicą a chemicznie połączoną wodą itd.

Dokładny rozbiór gruntu w najrozmaitszych kierunkach trwa jednak nadzwyczaj długo; starano się zatem oddawna o to, aby przez przeprowadzenie n-i-e-k-t-ó-r-y-c-h w-ł-a-ś-c-i-w-y-c-h o-z-n-a-c-z-e-ń dojść szybciej do ocenienia dobroci gruntu, w uzupełnieniu przytoczę więc w krótkości sposób ~~[illegible]~~ oznaczenia i właściwości, które do dziś uważanemi są jako bardzo ważne i rozstrzygające przy ocenianiu dobroci gruntu.

Do najważniejszych właściwości tego rodzaju należą:

1. Zachowanie się gruntu względem amoniaku.

Wybiera się probę amoniakową, ponieważ absorbcyę amoniaku łatwo i szybko przeprowadzić można, a absorbcya potasu jest zupełnie równą absorbcyi amoniaku.

Współczynniki absorbcyi podane przez Knop'a wachają się między 0 a 134. Wysokość absorbcyi stosuje się w pierwszej linii podług ilości krzemianów wodę zawierających znajdujących się w gruncie (połączeń zeolitowych i miałkiej, łatwo roztwarzającej się gliny); jest ona w ten czas ~~szczególnie wielka~~ znaczna, gdy równocześnie znajdują się także półtorawodany, chociaż one znowu, gdy znajdują się same ~~dla siebie~~ przez się, to absorbują tylko niewielkie ilości. Obydwóch tych grup nie można osobno oznaczyć, lecz sumę obydwóch rozpoznaje się przez oznaczenie roztworzonych zasad a częścią też przez oznaczenie chemicznie połączonej wody. Węglany ziem alkalicznych i gips nie absorbują zupełnie amoniaku, podobnie jak i bezwodne krzemiany, jeżeli jeszcze nie zwietrzały, albo jeżeli są jeszcze zbite w ziarnkach, przeciwnie zaś, gdy są ziemisto miękkie i porowate, to jako „zasadowe" (pyroksenicznе, jak bazalt i tuf bazaltowy) absorbują znacznie większe ilości niż jako „kwaśne" (tracheiczne, jak np. feldszpaty itd.). Zwracać zatem należy uwagę także na stosunek kwasu krzemowego do półtoratlenków i tlenków zawartych w całej ilości krzemianów. W ogólności o tyle więcej zaabsorbowanym zostaje amoniak, o ile więcej grunt jest zwietrzałym, a co do stopnia jego zwietrzenia ma się względną miarę w ilości roztworzonych zasad. ~~Obaje zaś~~ (są) więc ~~też~~ bardzo ważnemi (wskazówkami) ~~punktami~~ przy ocenianiu dobroci i urodzajności gruntu. ~~Obie~~ (Te dwie własności)

Od tej reguły są także jednak i wyjątki; np. absorbcya przy marglach lössowatych w Saksonii wynosi tylko 25 i ziemia zawiera tylko 3·06% roztworzonych zasad i 9·71% za-

sad krzemowych a grunta te należą przecież do najurodzajniejszych, ponieważ są jednostajnie pulchne, przytem bardzo miałkie i bardzo głębokie w swem naturalnem położeniu.

2. Ilość i właściwość próchnicy zawartej w gruncie.

Próchnica reguluje stosunki cieplikowe i wodne w gruncie i jest stałem źródłem, które roślinom dostarcza azotu; dobre grunta uprawne zawierają 3-5% próchnicy; im ściślejszym w ogólności jest stosunek organicznie połączonego azotu do węgla, tem jest korzystniejszym; kwaśna próchnica jest pod każdym względem szkodliwa dla uprawnego gruntu. Por. wyżej.

3. Ilość węglanów ziem alkalicznych.

Węglany wapniu i magnu wywierają bardzo korzystny wpływ na fizyczne zachowywanie się gruntu i na przebieg procesów rozkładowych w tymże.

Jeżeli kwas solny rozpuszcza z gruntów tylko 0·1-0·2% wapna a woda zawierająca kwas węglowy tylko małe ilości wapna, to można przypuszczać, że dodatek wapna albo marglu do gruntu wywrze korzystny wpływ.

Według zdania Knop'a grunta zawierające 16-20% półtoratlenków, 2-3% tlenków, 3-5% węglanu wapniowego, 0·5-1·5% węglanu magnowego, 8-20% roztwarzających się zasad krzemowych i absorbujące 50-100 uważać można pod każdym względem jako g-r-u-n-t-a p-i-e-r-w-s-z-e-j k-l-a-s-y a wtenczas jako g-r-u-n-t-a p-o-d u-p-r-a-w-ę p-i-e-r-w-s-z-e-j k-l-a-s-y jeżeli zawierają jeszcze 3-5% próchnicy.

4. Ilość azotu, kwasu fosforowego i wapna.

Co do tych trzech pożywek roślinnych rozbiór chemiczny najmniej właśnie nas objaśnia; a mianowicie jakie ilości ich znajdują się w formie łatwej do przyjęcia przez

roślinę. Tylko dla oceneienia potasu posiadamy sposób przez badanie gruntu najpierwej wodą zawierającą kwas węglowy, wreszcie zimnym i nakoniec gorącym kwasem solnym, aby zdać sobie sprawę co do stopnia rozpuszczalności potasu. E. Wolff znalazł przy badaniu rozmaitych gruntów, że zimny wyciąg kwas solny rozpuścił 0·0148–0·1489% potasu, czyli 0·8–9·6% z całej ilości potasu, gorący wyciąg kwas solny 0·0490–0·7849% czyli 2·6–32·3% z całej ilości potasu. Podług Wolff'a dla oceneienia rozpuszczalności potasu potrzeba przeważnie znać stosunek potasu do równocześnie w roztworze przechodzącego glinu, gdyż substancya gliniasta jest zarazem środkiem dostarczającym i przytrzymującym potas, on zaś jest o tyle przystępniejszym dla roślin, im w większych ilościach w glinie się znajduje. Im ściślejszy zatem zachodzi stosunek potasu do glinu zawartego w tym samym roztworze, tem korzystniejszą jest rozpuszczalność potasu. Wogóle stosunek potasu do glinu znajdujących się w roztworach przysposobionych z gorącym kwasem solnym i siarkowym waha się jak 1:3 aż do 1:20 tj. pośrednio jak 1:10.

D. Mayer na podstawie zestawień statystycznych wnioskuje, że takie grunta nie nadają się zupełnie pod uprawę buraków, które zawierają mniej niż 0·07% w kwasach rozpuszczalnego kwasu fosforowego, mniej niż 0·02% potasu, mniej niż 0·1% wapna i mniej niż 0·1% azotu.

E. Risler i E. Colomb-Prädel (: por: Em. Proskowetz: Inwieweit mag die chem. Bodenanal. z. Beslim d. Düngebedürfnisses d. Bodens beitragen. Wien 1888:). na podstawie licznych badań gruntowych jeszcze bliżej określili prawidła dla oceneienia i-s-t-o-ś-c-i n-a-w-o-ź-u p-o-t-r-z-e-b-n-e-g-o d-l-a g-r-u-n-t-u n-a p-o-d-s-t-a-w-i-e z-a-

w-a-r-t-y-c-h w n-i-m i-l-o-ś-c-i a-z-o-t-u, k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o i p-o-t-a-s-u. Według nich g-r-u-n-t — nie miałka ziemia, lecz naturalny grunt — p-o-w-i-n-i-e-n z-a-w-i-e-r-a-ć c-o n-a-j-m-n-i-e-j p-o 1 cz. n-a t-y-s-i-ą-c c-z-y-l-i p-o 0·1% a-z-o-t-u, k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o i p-o-t-a-s-u rozpuszczalnego ~~i aby potas rozpuszczał się~~ w kwasie azotowym.

Jeżeli grunt zawiera tylko 1/1000 azotu, to pod zasiew pszenicy trzeba dodać przez znawożenie gruntu około 1/3 do 1/2 ilości azotu zawartej w obfitym zbiorze pszenicy, zatem około 31–46 kg na hektar, jeżeli zaś grunt zawiera mniej niż 1/1000 azotu, to dodatek azotu trzeba podnieść na 46–92 kg na hektar, podczas gdy przy ilości mniejszej niż 1/2 na tysiąc zapasowego azotu nawożenie azotowe nie daje już popłatnego zbioru pszenicy i grunt należy zalesić.

Przy ilości 1 na tysiąc k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o poleca Joulie dodać na hektar około 37 kg kwasu fosforowego, przy ilości 1 1/2 na tysiąc tylko 28 kg, zaś przy 0·5 na tysiąc 56 kg.

Jeżeli grunt zawiera 1 na tysiąc w kwasie azotowym rozpuszczalnego p-o-t-a-s-u to wystarczają zazwyczaj ilości potasu w nawozie stajennym, albo też w inny sposób dodane, mianowicie 50–60 kg dla pszenicy albo 70–80 kg dla innych zbóż; jeżeli zaś grunt wykazuje mniejszą ilość potasu w kwasie azotowym rozpuszczalnego, niż 1 na tysiąc to należy dodać jeszcze soli potasowych.

Te reguły są przytoczone podług zdania i na odpowiedzialność autora, przypuszczam jednak że jeszcze daleko jesteśmy od tego, aby stawiać tak szczegółowe przepisy nawożenia oparte na podstawie chemicznego rozbioru gruntu.

5. Oznaczenie pożywek znajdujących się w roli w stanie zaabsorbowanym. (Potas, wapno, magnezya).

D. Hellner wykrył, że nasycony roztworem salmiaku rozpuszcza w gruncie zawarty, absorbcyjnie połączony p-o-t-a-s (także i wapno) nienaruszając potasu w innej formie zawartego.

W tym celu nasycał on różne grunta potasem i poddawał je potem działaniu roztworu salmiakowego; w tym wypadku rozpuszczone ilości potasu równemi były ilości poprzednio zaabsorbowanych i tych ilości, które grunt w pierwotnym stanie bez absorbcyjnie dodanego potasu oddawał na roztwór salmiakowy.

Aby się o tem przekonać poleca następujący sposób:

20 g gruntu i 50 cc nasyconego roztworu salmiaku wytrawia się w obszernej szalce platynowej na łaźni wodnej wśród ciągłego mieszania przez pół godziny. Po osadzeniu się gruntu ciecz nad osadem będącą zlewa się na mały sączek i wymywa wodą gorącą. Pozwem tak długo grunt wytrawia się z nowemi ilościami (z 50 cc) roztworu salmiaku, aż część przesączu po wyparowaniu nad płomieniem nie pozostawi już żadnego osadu. Do tego dojść można po 15–20 razowem wytrawianiu; przesącze zbiera się we flaszce litrowej, rozcieńcza wodą po znaczek i w odmierzonych częściach przesączu oznacza potas, wapno i magnezyę.

~~W takim gruncie~~ Hellner hodował ~~potasu~~ w gruncie takim wiele roślin (groch), oznaczał według nowszego sposobu absorbcyjnie połączone zasady, potas, wapno i magnezyę przed i po

wyrośnięciu
~~wyrośnięciu~~ roślin i znalazł, że przez rośliny pobrane ilości potasu i wapna (do magnezyi się to nie odnosi) wraz z ilościami potasu i wapna po wyrośnięciu znajdującemi się jeszcze w gruncie równe były ilościom potasu i wapna, jakie grunt zawierał przed ~~wyrośnięciem~~ wyrośnięciem roślin. Z tego wnioskuje Hellner, że potas i wapno służą do odżywiania roślin tylko w absorbcyjnie połączonym czyli rozpuszczonym stanie, i że korzenie roślin nie pobierają ich z połączeń trudno rozpuszczalnych (bezwodnych krzemianów itp.).

Jeżeliby się to spostrzeżenie potwierdziło takie w ogóle do innych rodzajów gruntu, to ta próba oznaczałaby ważny postęp w rozbiorze gruntów.

6. Zdolność gruntu do pochłaniania wody.

W ogóle ta siła gruntu zmniejsza i powiększa się z współczynnikiem absorbcyi dla amoniaku; ~~to przynajmniej nie zawsze~~ (nie zawsze jednak tak jest), dla tego jest rzeczą bardzo ważną oznaczać tę własność w każdym przypadku. Zdolność natrzymywania 25–35% wody jest w ogóle uważana jako najkorzystniejsza, niższe albo znacznie wyższe liczby świadczą o mniej dobrych fizycznych własnościach gruntu.

R. Heinrich obok tej zdolności kładzie wielką wagę na oznaczanie p-o-w-i-e-t-r-z-a-l-n-o-ś-c-i gruntu.

7. Włoskowatość gruntu. (Zdolność gruntu do naciągania wody.)

Zdolność przeprowadzania wody z głębszych warstw ku powierzchni jest również ważną oznaką przy ocenianiu dobroci gruntu. W gruntach zbitych, bardzo gliniastych wznosi się woda w 24 godzinach tylko na 5–10 cm, przy mniejszej

ilości gliny na 10–20 cm a przy bardzo korzystnej fizycznej właściwości gruntu na 25–40 cm. Większa ilość gliny i próchnicy jakoteż piasek grubo kiarnisty zmniejsza szybkość i stopień wsiąkowania wody.

Prócz tych punktów uważanych na główne przy ocenianiu roli, przytoczę w krótkości jeszcze i inne przez różnych chemików w tym celu zaproponowane wskazówki.

8. Oznaczenie organicznego ciała „matière noire" (ciała czarnego) podług L. Grandeau'a.

L. Grandeau (Recherches experim. sur le rôle des matières organ. du sol dans la nutrition des plantes; Handbuch d. agric.-chem. Analysen. Berlin 1879 str. III) w swoim czasie przypuszczał, że urodzajność roli stoi w prostym stosunku do ilości ciał mineralnych (kwas fosforowy, potas, wapno) rozpuszczalnych w amoniaku a połączonych z organiczną substancyą, dalej że różnica w urodzajności rozmaitych rodzajów gruntu uwydatnia się w wyższym stopniu przez ilość kwasu fosforowego zawartą w wyciągu amoniakalnym niżeli przez ilość P_2O_5 zawartą w wyciągu kwasowym. Jeżeli grunt podda się na działanie takiej ilości rozcieńczonego kwasu, aby rozpuścił w nim zawarte wapno, potem go wymyje i wysuszy na powietrzu i następnie wytrawi w rozcieńczonym amoniaku (ziemię nie zawierającą wapna; amoniak na pół z wodą przechroplona), to amoniak rozpuści organiczną substancyę i mineralne ciała z nią połączone, mianowicie kwas fosforowy, potas, wapno, które oznaczyć można po wyparowaniu i wyżarzeniu wyciągu.

O. Fitsch i A. Puxen nie mogli zaobserwować, aby w gruntach przez nich badanych zachodziły podobne stosunki pomiędzy ilością ciał mineralnych (wz. kwasu fosforowego) rozpuszczalnych w amoniaku a połączonych z organiczną substancyą a między urodzajnością gruntów; Puxen raczej sądzi, „że ilość ciał, jaką kwas solny z niemi ~~wyciąga~~ rozpuszcza (przez uwolnienie „czarnego ciała" „jest ważniejszą, niż samo oznaczanie ciała czarnego i kwasu fosforowego w niem zawartego."

Dodatkowo tutaj nadmienić muszę, że w swoim czasie A. Petermann przypuszczał, że w d-i-a-l-y-z-i-e znalazł sposób do oznaczania dobrego gruntu.

Jeżeli grunt wsypie się do dialyzatora o przeponie z papieru pergaminowego (Papier pergaminowy przywiązać należy jedwabną platynową a nie pierdzeniem kauczukowym. Pamiętać także potrzeba, że woda przechroplona rozpuszcza w papieru pergaminowego niektóre ciała, które należy uwzględnić i odjąć przy ostatecznem obrachowaniu) i wstawi go do większego naczynia zawierającego wodę przechroplona, to woda rozpuszcza w sobie większe lub mniejsze ilości wapna, magnezyi, potasu, sody, kwasu krzemowego, chloru, kwasu fosforowego, kwasu siarkowego a także i organicznych ciał, które przez papier pergaminowy przechodzą. Na podstawie tego przypuszczał Petermann, że „rośliny czerpią swego węgla zawdzięczają organicznej substancyi gruntu."

9. Oznaczenie pożywek łatwych do przyswojenia zawartych w gruncie (urodzajności) z ilości pożywek znajdujących się w roślinach rosnących na tym samym gruncie.

Ponieważ do dziś nie jest jeszcze możebnem, aby przez rozbiór chemiczny wprost oznaczyć tę ilość pożywek, jaką rośliny przyswajają — kwasy mineralne rozpuszczają za wielkie ilości, woda nasycona kwasem węglowym za nadto małe ilości — niektórzy więc chemicy usiłowali wyciągnąć pewne wnioski co do (mniejszych lub większych ilości zawartych w gruncie) ciał łatwych do przyswojenia, na podstawie tej ilości pożywek, jaka znajduje się w roślinach na tym samym gruncie rosnących.

A. Weinhold, Hellriegel i A. Emmerling używali do tego całych roślin, Weinhold na tym samym gruncie rosnącego chwastu, Hellriegel jęczmienia, Emmerling siana. Weinhold nas porównywał łodygi rozmaitych ziół między sobą, szukał podobieństwa łodyg u ziół na tymże samym gruncie rosnących i sądził, że na pewnym gruncie tylko takie zioła rozwijać się będą, dla wzrostu których otacza grunt przyjazne chemiczne (i fizyczne) warunki. A. Emmerling rozbierał łodygi owsiana, porównywał skład tychże z średnim składem normalnego siana i sądził, że może wnioskować z różnicy obu o niedostatecznym stosunku pożywek w rozważanej łące zawartych.

Hellriegel oparł swoje badania na innej podstawie a mianowicie hodował roślinki jęczmienia w piasku kwarcowym nie zawierającym potasu, który skropił roztworem pożywnym, w którym znajdowały się rozmaite ilości potasu. Zawartość potasu w słomie spadła podług ilości dodanego potasu z 6·43% na 0·40% suchej pozostałości i ta ilość jest przeciętnem minimum potasu dla odnośnych części rośliny jęczmienia. W ziarnach spadła ilość potasu aż na 0·18% suchej pozostałości. Ponieważ nas w szczególe znajdowa-

to się od 66 do 100 % małej ilości dodanego potasu, sądził więc Hellriegel, że według rozbioru roślin na polu uprawianych oznaczać będzie można ilość potasu i innych ciał mineralnych znajdujących się w gruncie w stanie łatwym do przyswojenia.

Przeciwko temu ostatniemu przypuszczeniu nadmienić należy, że w gruncie znajduje się potas w innej postaci, mianowicie w nieabsorbowanym, zatem w bardziej rozpuszczalnym stanie, niż w piasku kwarcowym, zatem i zachowania się rośliny względem potasu dostarczanego przez piasek kwarcowy nie można wnioskować o zachowywaniu się jej względem potasu naturalnego w gruncie, mimo tego, że rośliny są w stanie pobierać łatwe i nieabsorbowany potas. Ponieważ wreszcie pojedyncze narządy roślin wykazują różną zawartość ciał mineralnych, sądzi więc H. Heinrich, że do tego celu nie cała rośliny, lecz tylko pojedyncze organy bardzo należy i uważa b-o-r-z-n-i-e s-o-s-l-i-n za najodpowiedniejszy, ponieważ w niektórych wyższym stopniu i dobitniej występuje różnica w zawartości pożywki (pomiędzy „mało" a „obficie"), niżeli w wyżej położonych młodszych częściach rośliny. Do badania wybrał raś o-w-i-e-s, ponieważ jeden różni najróżnorodniejszych gruntach.

W tym celu owies hodowany był częściowo na gruncie bardzo obfitującym, częściowo zaś na gruncie zawierającym małe ilości azotu dającego (przyswajać się) grunt przez niego był jeszcze nawożony azotem i potasem lub azotem i kwasem fosforowym w celu otrzymania gruntu ubogiego także w kwas fosforowy lub w potas. Suche korzenie owsa hodowanego w ten sposób zawierały następujące ilości jako minima:

azotu	0·50–0·60 %	wapna	0·37 %
potasu	0·08–0·10 „	magnezyi	0·01 „
kwasu fosfor.	0·08–0·10 „	kwasu siarkowego	0·03 „

Rośliny nie wzrastają już należycie, jeżeli pożywki znajdują się w ilościach jeszcze m-n-i-e-j-s-z-y-c-h od powyżej jako minima podanych. Zatem, im więcej oddalają się ilości pożywek zawartych w korzeniach owsa od powyższych najniższych liczb, tem mniejsza zachodzi potrzeba doprowadzania pożywek łatwych do przyswojenia w postaci sztucznego nawozu. Jeżeliby suche korzenie owsa zawierały:

	1. przypadek;	2. przypadek;	3. przypadek;
azotu	1·24 %	0·82 %	0·51 %
potasu	0·87 %	1·23 %	0·36 %
kwasu fosforowego	0·18 %	0·53 %	0·21 %

to w 1 przypadku należy nawozić kwasem fosforowym, w 2 i 3 przypadku samym tylko azotem.

Im mniejszą ilość pożywek zawierają korzenie, tem uboższą jest rola; im więcej zaś normalne korzenie obfitują w ciała pożywne, tem więcej ich zawierać musi ten grunt na którym rosły.

Jeżeli korzenie roślinne wykazują wielką zawartość pożywek, a grunt zawiera równocześnie b-e-z-w-z-g-l-ę-d-n-i-e wielką ilość pożywek, to gospodarz pozostawić może dalsze roztwarzanie (rozkład) części składowych normalnemu przebiegowi wietrzenia i nie potrzebuje uzupełniać całej ilości zabranych pożywek. Jeżeli zaś grunt bezwzględnie wielką ilość

pożywek zawiera a mimo to korzenie roślinne zawierają tylko mierną ich ilość, to rozchodzi się tylko o to, aby przez odpowiednią uprawę, przez używanie nawozu stajennego i pośrednio działających środków nawozowych, (gips, wapno, sól kuchenną) roztworzyć zapas i przeprowadzić go w formę łatwą do przyswojenia.

Chociaż te i inne jeszcze wnioski postawione przez R. Heinrich'a mogą się wydawać za nadto śmiałemi z powodu przytoczonej małej liczby rozbiorów dowodowych, to sama ta myśl zasługuje na wszelkie uznanie i należałoby dalsze badania w tym kierunku prowadzić.

10. Szkodliwe składniki gruntu.

Jeżeli grunt obok kwaśnej próchnicy zawiera równocześnie mniejsze lub większe ilości tlenku ż-e-l-a-z-a-w-e-g-o, to tenże jest oznaką niedostatecznego przewietrzania, w skutek czego według okoliczności występuje tz. kwaśna roślinność (kwaśne trawy, mech.) W pierwszej linii potrzeba zatem dopomódz do odpowiedniego przewietrzenia, już to przez stosowne odwodnienie (drenowanie), już to przez poprawienie fizycznych własności gęstej, zbitej gleby. W takich razach wskazanem jest także używanie wapna palonego, samego przez się, lub z solą potasową, albo z popiołem drzewnym.

Bezpośrednio bardzo szkodliwym jest s-i-a-r-c-z-e-k ż-e-l-a-z-a ponieważ wytwarza podczas rozkładu zabójczy dla roślin wolny kwas siarkowy i s-i-a-r-k-a-n ż-e-l-a-z-o-w-y. Ta ostatnia sól w zetknięciu z węglanami zamienia się zaraz w gruncie np. na siarkan wapniowy i wodnik żelazowy. Wodnik żelazowy jest nieszkodliwy (szkodzi dopiero w większych ilościach przez zatykanie porów gruntu, zmniejsza przezto przewietrzalność i tem samem ukwasza grunt) a ponieważ siarkan wapniowy jest łatwiej rozpuszczalny

od węglanu wapniowego, zatem witryol żelazny może początkowo wywierać korzystny wpływ jako środek nawozowy. To trwa jednak tylko tak długo, o ile do przemiany chemicznej wystarcza zapas węglanów.

Szkodliwemi także są jeszcze inne łatwo r-o-z-k-ł-a-d-a-j-ą-c-e s-i-ę p-o-ł-ą-c-z-e-n-i-a s-i-a-r-k-i, jak s-i-a-r-c-z-e-k w-a-p-n-i-o-w-y, b-l-e-n-d-a c-y-n-k-o-w-a. Siarczek wapniowy dostaje się niekiedy do gruntu wraz z odpadkami pochodzącemi z fabryk sody i potażu (podług metody Leblanc'a), dalej z odpadkami z fabryk gazu świetlnego jako wapno gazowe, zawierające równocześnie szkodliwe podsiarczyny, przetwory smołowe a nadewszystko r-o-d-a-n-e-k a-m-o-n-o-w-y, który zatruwa rośliny, gdy znajduje się nawet w bardzo małych ilościach (0·05–0·1 gm. na 1 stopę kwad.).

B-l-e-n-d-a c-y-n-k-o-w-a (: siarczek cynkowy :) rozkłada się w gruncie bardzo łatwo na siarkan cynkowy, który sam przez się już w ilości 0·005–0·01 gm na 1 l rozczynu pożywnego rośliny zabija. Nierozpuszczalne połączenia cynkowe jak np. węglan cynkowy wtedy dopiero szkodliwie działa, gdy przejdzie w rozczyn w razie obecności większej ilości CO_2 i H_2O. Zatem wody zawierającej witryol cynkowy można niekiedy użyć bez szkody do zraszania łąk, jeżeli grunt obfituje w węglany ziemne (i próchnicę, cynk bowiem tworzy z kwasem próchnicowym połączenie nierozpuszczalne), w obecności których siarkan cynkowy zamienia się na nierozpuszczalny węglan cynkowy i na siarkany ziemne (siarkan wapniowy, magnowy). Następstwem tego procesu zamiennego jest to, że przesączająca się woda przez grunt unosi z sobą siarkany ziem alkalicznych i siarkan potasowy, przez co ziemia staje się coraz to uboższą w te pożywki i cynk nagromadza się

w niej w nadmiernej ilości. Bezpośrednio szkodliwemu działaniu witryolu cynkowego towarzyszy zatem pośrednio szkodliwe wyżej opisane działanie, które nierzadko staje się przyczyną, że grunta płenne stają się na czasem całkiem niezdatnemi. S-i-a-r-c-z-k m-i-e-d-z-i i w-i-t-r-y-o-l m-i-e-d-z-i-a-n-y zachowują się podobnie jak siarczek żelaza i witryol żelazny, jak blenda cynkowa i witryol cynkowy, zdaje się jednak, że witryol miedziany jako taki nie jest dla roślin tak szkodliwym, jak witryol cynkowy; łubiny, groch i fasola skrapiane roztworem pożywnym, zawierającym 10 mg witryolu miedzianego w 1 l, udawały się na kult. stawy całkiem prawidłowo; szkodliwe działanie zaczynało się dopiero przy 15-20 mg na 1 l roztworu.

Takie grunta poprawia się w pierwszej linii przez odwrócenie a potem przez silne nawapnienie albo namarglowanie.

Bezpośrednio trującym składnikiem jest k-w-a-s a-r-s-e-n-a-w-y który dostawać się może do gruntu z wód odpływających z garbarń, barwierń i fabryk barwników.

Według Dr. Nobbe'go wzrostowi roślin przeszkadza znacznie już mg kwasu arsenawego rozp. w 1 l pożywki, podczas gdy podług prób dokonanych przez autora wypada — może w skutek zużytkowania się utworzonego arsenku żelaza — że działanie jego nie jest tak bardzo szkodliwem; szkodliwy wpływ widoczniej zaczyna powstawać dopiero przy 0·025% kwasu arsenawego.

Do wprost szkodliwych składników roli należą dalej większe ilości s-o-z-p-u-

s-z-c-z-a-l-n-y-c-h s-o-l-i, jak c-h-l-o-r-k-u s-o-d-o-w-e-g-o (soli kuchennej) c-h-l-o-r-k-u w-a-p-n-i-o-w-e-g-o, c-h-l-o-r-k-u m-a-g-n-e-z-o-w-e-g-o, które znajdować się mogą niekiedy w gruntach przez wylew wody morskiej, albo przez skropienie gruntu wodą odpływającą z kopalni węgla kamiennego, z salin, z kopalni soli potasowych, z fabryk sody (sposobem amoniakowym). Już wyżej wspomniałem, że sól kuchenna szkodliwą jest, jeżeli w gruncie znajduje się w ilości od 0·1–0·25%. Chlorek wapniowy i magnezowy jak się zdaje nie są tak szkodliwemi jak chlorek sodowy. Sole te rozpuszczone w dostatecznej ilości wilgoci nie działają szkodliwie, lecz dopiero wtenczas gdy grunt wysycha (w lecie), czyli gdy roztwór gruntowy staje się więcej zagęszczonym; rośliny bowiem zdają się całkiem normalnie tylko w roztworach pożywek rozcieńczonych w stosunku jak 1:1000, wrażliwemi są jednak na działanie roztworu j-e-d-n-e-j soli.

Jeżeli takie roztwory solne dostają się częściej do gruntu, to według zdania Dr. Meyer'a drobne gliny zbijają się z sobą coraz więcej i grunt staje się z czasem „z-b-i-t-o n-a-s-z-t-a-m-o-w-a-n-y-m"; roztwory solne w skutek wzajemnego rozkładu i w skutek tej własności, że rozpuszczają większe ilości, niż te, jakie czysta woda rozpuścić może, uprowadzają z gruntu ważne pożywki (: chlorek sodowy rozpuszcza także wapno i magnezyę :), szczególniej potas i właśnie w skutek nich niedopuszczają zbiory. To rozpuszczające działanie tych soli występuje znacznie już przy ilości 0·5 g na 1 l; szkodliwy ten wpływ wyrównywanym zostaje po części, jeżeli woda zawiera równocześnie znacznie większe ilości wapna.

Na gruntach zasolonych przez te sole, szczególniej przez sól kuchenną pole-

cam uprawiać takie rośliny, którym nie szkodzą stosunkowo wielkie ilości soli, jak kapustę, rzepak, jęczmień (a to w skutek płaskiego rozkorzeniania się); grunta zepsute przez wylew wody morskiej korzystnie jest nawozić azotem, (saletrą), równie jak uprawiać na nich rośliny, które grunt spulchniają (np: koniczyna i inne głęboko zakorzeniające się rośliny); przytem należy grunt pod zimę głęboko odwrócić (z orać), aby mróz mógł silniej na niego działać i topniejący śnieg spłukać cząstki solne do podglebia.

Prócz chlorków szkodliwą rozpuszczalną solą jest także w-ę-g-l-a-n s-o-d-o-w-y np. na gruntach węgierskiej puszty, który w obec małej wilgotności gruntu powoduje przejściową nieurodzajność; Sprengel w nieurodzajnej roli z Portocico znalazł 0·66 % węglanu sodowego.

Na str..... wspomniałem już o szkodliwem działaniu soli magnowych, nawet węglanu magnowego, jeżeli tenże znajduje się w większej ilości od węglanu wapniowego.

Jeżeli się zatem rozchodzi o ocenienie dobroci i urodzajności gruntu, trzeba uwzględniać te a podług okoliczności i inne niezwyczajne części składowe gruntu. Ktoby zaś zechciał bliżej obznajmić się z szkodliwem działaniem na grunt i rośliny powyżej przytoczonych niezwyczajnych składników, temu polecam moją pracę: „Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen etc. Berlin 1877.

B. Badanie gruntów borowinowych.

przez Dr. Br. Tacke'go.

I. Asystenta stacyi doświadczalnej dla borowinowych gruntów w Brannie.

W ogólności grunta borowinowe badane są pod względem chemicznym i fizycznym w ten sam sposób co i grunta mineralne. Właściwość jednak gruntów borowinowych zmusza przy pewnych szczególnych przypadkach do naprowadzania pewnych zmian w rozbiorze, rozbiór gruntów borowinowych, uważać zatem należy za rzecz zupełnie odrębną.

W dalszym ciągu opiszę te metody badania gruntów borowinowych, jakie są opracowane i używane obecnie na s-t-a-c-y-i d-o-ś-w-i-a-d-c-z-a-l-n-e-j dla borowiny. Jeżeli zaś one w tym lub w owym kierunku nie są jeszcze dostatecznie uzupełnione, to przyczyna tego leży w nowości przedmiotu, nie mającego na sobie żadnych prac przedwstępnych, dalej w obfitości w skutek tego występujących ważnych zadań, które zużywały czas i siły stacyi.

I. Branie próbki.

Bez względu na istniejące przepisy, dotyczące brania próbek z wszystkich rodzajów gruntów w celu chemicznego i fizycznego ich zbadania — tutaj rozchodzi się takie przedewszystkiem o otrzymanie rzeczywiście przeciętnej próbki — potrzeba przy braniu próbki borowinowej szczególniej zwracać uwagę na następujące szczegóły: ze względu na często trafiającą się bardzo różną właściwość warstwy górnej, mającej przedewszystkiem dla roślin znaczenie i dolnych warstw borowiny, koniecznie należy je

rozdzielać przy braniu próbki. Badanie niższych warstw borowiny, o ile je przecinają ~~one przeciętemi~~ ~~są przez~~ kanały odwadniające, ma dążyć do wyjaśnienia, do jakiej głębokości sięga zapas pożywek roślinnych, co do stanu rozkładu i zachowywania się niższych warstw borowiny przy odwadnianiu i przewietrzaniu. Uważać należy dalej, aby przy kopaniu licznych rowów odwadniających nie wyrzucać na powierzchnią zbyt wielkich ilości ziemi z niższych pokładów borowiny i nie rozrzucać ich po powierzchni, bo w skutek tego zmieniłaby się później właściwość warstwy uprawnej. Nie rzadko też w warstwach niższych znaleść się mogą ciała dla roślin szkodliwe, które wydobyte na powierzchnię tamowałyby wzrost roślin. W razie gdyby mineralne podglebie naruszonem było podczas kopania rowów w cieńkich pokładach gruntów borowinowych, to należy również zbadać je, czy nie zawiera ciał dla roślin szkodliwych i czy zdolnem jest pod względem fizycznym jako materyał nakrywowy, w razie gdyby zaprojektowaną została uprawa borowiny przez nakrycie piaskiem.

Po rozważeniu tych wszystkich punktów wydała stacya doświadczalna przepisy dotyczące brania próbek z gruntu; poniżej podaję je w dosłownem brzmieniu. Szczególnie podnieść należy tę okoliczność, aby próbki borowiny przysyłanemi były do stacyi w stanie naturalnym, zatem jeszcze ś-w-i-e-ż-e a nie wysuszone na powietrzu, gdyż tylko w ten sposób uzyskać można podstawy do ocenienia gruntów borowinowych nadesłanych do rozbioru.

Wskazówki dotyczące brania próbek borowinowych dla

z badania ich pod względem chemicznym i fizycznym.

„Ponieważ chemiczne i fizyczne własności borowin przeznaczonych na rolę lub pod las bardzo wpływają na wynik uprawy i często dają wskazówki co do rodzaju i sposobu ich przemieszczenia, dlatego śmiało polecić mogę, aby rozbiór przeprowadzić przed rozpoczęciem jakiejkolwiek uprawy na płaszczyznach nieokreślonej jeszcze wartości — obok ustalenia stosunków wodnych i innych czynników wpływających na rozwój roślin — tak co do chemicznego składu gruntu, jakoteż i badać i fizyczne własności, które szczególnie są też ważne dla wzrostu roślin.

Jeżeli zaś rozbiór ma dać wyniki nie podlegające żadnemu zarzutowi, to przedewszystkiem przy badaniu próbek zaleca się zachować największą ostrożność i przezorność, aby rozbiorowi zapewnić charakter ~~próby~~ p-r-ó-b-k-i p-r-z-e-c-i-ę-t-n-e-j.

W tym celu po chwilowej obserwacyi wzrostu roślin należy rozstrzygnąć, czy odnośne okolice

a) mają jednostajny charakter, lub czy

b) wykazują znaczne odmienności.

W przypadku a próbki wybiera się z całej powierzchni o ile możności z największej ilości miejsc:

1. próbki około 1-½ kg od powierzchni aż do głębokości 20 cm, i

2. próbki około 1-½ kg do głębokości 20 cm aż do spągu obecnych albo tych rowów odwadniających, które w przyszłości mają być wybrane.

3. W razie gdyby rowy wcinały się już w mineralny grunt, to część mine-

rolną należy odrobnić (próbka 3cia) od borowinowej części należącej do drugiej próbki.

W przypadku b z każdej pojedyńczej płaszczyzny wybiera się oddzielne próbki i oznacza je 1b, 2b i td. w przeciwstawieniu do próbek wybranych w wypadku a: 1a 2a itd.

Wszystkie próbki wybrane pod 1. miesza się razem najstaranniej, z mieszaniny tej odważa się 2-3 kg jako właściwą próbkę i rozpakowuje do worka oznaczonego trwałą farbą. Do próbki przeciętnej 1. dołączyć można jedną całą charakterystyczną roślinę np. wrzos, trawy itp.

Podobnie postępuje się z próbkami wybranemi pod 2a, 3a, itd.

Jeżeliby w pobliżu borowiny albo w niewielkiej głębokości w podglebiu znajdowały się minerale rodzaje gruntu jak piasek, glinka, margiel, wapno łąkowe itp., które mogłyby mieć znaczenie przy meliowacyi gruntu borowinowego, to z nich wybrać także należy próbki przeciętne ważące od 1-1½ kg i dołączyć do nich dokładny opis ich ułożenia, ich obszaru itp., stosunkowego ich położenia, ich rozległości, głębokości itp.

II. Przygotowanie do rozbioru i badanie fizyczne.

Do ocenienia dobroci i żyzności gruntu borowinowego pod uprawę potrzeba koniecznie oznaczyć stopień rozkładu w jakim znajdują się rośliny stanowiące borowinę. Trudno jest podać tutaj stałe przepisy; tylko przez porównanie wielkiej liczby różnorodnych utworów borowinowych znajdujących się w najrozmaitszym stanie rozbudowienia można dojść do pewności w ocenianiu stanu rozkładu.

W ogólności można tylko to powiedzieć: jeżeli rozkład resztek roślinnych tworzących torowinę postąpił tak daleko, że budowy ich nie można już więcej rozpoznać gołem okiem i cała próbka ziemi ma pozór ziemisty i jest mniej więcej sypka, to substancya torowinowa jest doskonale rozłożoną. Nawet przyjąć można jako rzecz pewną, że taki grunt torowinowy zawiera stosunkowo wielki zapas azotu a po największej części też i wapna. Gdy zaś zbutwienie nie postąpiło jeszcze o tyle naprzód, to części roślin rozpoznać można po zachowanej częściowo ich budowie; taki grunt torowinowy nazywa się dobrze albo dosyć dobrze rozłożonym. Jeżeliby zaś prawie całe części roślinne były jeszcze zupełnie zachowane a bardzo małą ilością ziemistych domieszek, podług okoliczności jeszcze nienaruszone, to substancya torowinowa jest miernie albo też źle zbutwiała. Jednak mimo zachowanej zewnętrznej budowy może we wnętrzu części rośliny rozkład posunąć się o tyle, że ona obracuje się zupełnie ziemistą przy rozcieraniu pomiędzy palcami. W takim stanie znajdująca się torowina rozłoży się bardzo szybko pod wpływem czynników atmosferycznych, taką oznaczyć potrzeba jako na razie tylko średnio rozłożoną, lecz zarazem jako łatwo rozkładowi ulegającą. — W każdym wypadku grunt torowiny znajdujący się w stanie niezupełnego jeszcze rozkładu mniej lub więcej zaczerwienia się po wykopaniu rowów odwadniających, przez to samo jego powierzchnia osiada czyli obniża się, na co koniecznie zwracać uwagę należy przy proponowaniu uprawy.

Jest rzeczą bardzo ważną oznaczyć przedewszystkiem rośliny, z jakich torowina powstała i z jakich się składa. W bardzo wielu przypadkach na podstawie tego oznaczenia

natychmiast rozpoznać można, czy mamy do czynienia z trawiastą co do natury tz. nizinową borowiną albo z wyżynowym utworem borowinowym powstałym przeważnie z wrzosów i mchów czyli z borowiną wrzosowato mchową. Liczne doświadczenia przeprowadzone na stacyi doświadczalnej, wykazały, że pierwszy rodzaj borowin zawiera o wiele więcej wapna od borowiny wrzosowatej. Dla borowin wrzosowato mchowych 0·5% ustanowiono jako najwyższą granicę ilości w nich zawartego na suchą substancyę obrachowanego wapna, 2·5% zaś obrachowanych również na suchą substancyę, jako najniższą granicę dla borowin trawiastych po wyłączeniu w obu razach przypadkowych części składowych. Naturalną jest rzeczą, że między temi dwoma odmianami istnieją liczne przejścia; również w jednej i tejsamej borowinie powstać mogły naprzemian poukładane warstwy nizinowe i wyżynowe skutkiem zmiany warunków. W każdym razie rozpoznanie rodzaju ~~gatunku~~ gruntu borowinowego podaje cenne wskazówki dla rozbioru, dla oznaczania zdolności do rozkładu itp. Z tych to powodów powyżej podana instrukcya żąda przysłania także charakterystycznych roślin (znamion) znajdujących się na odnośnej powierzchni borowinowej.

Przytoczone spostrzeżenia przedsiębierze się na pewno tylko na świeżej substancyi borowinowej, zatem najlepiej zaraz tj. przed jakiemkolwiek przerobieniem tejże.

Zawartość wody w próbkach borowinowych, o ile ją z góry ocenić można, zasługuje również na uwagę, gdyż po odpuszczeniu wody z bardzo wodnistych borowin następuje znaczne zmniejszenie się objętości borowiny.

W ogólności jednakowo bada się grunta czysto organiczne jak i tak zwane niebo-

nowinowe grunta tj. pomieszane z mniejszemi lub większemi ilościami ciał mineralnych (piasku, wapna, gliny); jest zatem korzystnie na okoliczność tę zwracać uwagę przed przystąpieniem do rozbioru, przez to otrzymuje się bowiem cenne wskazówki dla samego rozbioru.

Rozbiór próbek gruntu dostarcza tylko wtedy dokładnych wskazówek przy proponowaniu rodzaju uprawy, jeżeli jest możebnem porównać wynalezione skutkiem chemiczny grunty borowinowego z temi gruntami, które są już w uprawie, których urodzajność jest znaną i przy których przez dobre wyniki stwierdzoną już została stosowność melioracyi. Przy nadzwyczajnej różnorodności gruntów borowinowych liczby dziesiętnowe obrachowane na podstawie rozbioru nie wiele mogą objaśnić o ilości ciał mineralnych, o miąższości ułożenia itp. Jeżeliby z piaskiem zmieszany grunt borowinowy A w dziesiątkach suchej substancyi zawierał 1·5% azotu, wolny zaś od piasku B 3% azotu, to zupełnie niepewnym byłby taki wniosek, jakoby ostatni grunt bogatszym był w tę ważną przyrodę, gdyż 1 cbm naturalnego gruntu A może zawierać np. 680 kg ciał stałych (suchych) podczas gdy 1 cbm gruntu B tylko 250 kg, a z tego wynika, że na hektar aż do głębokości 20 cm przypada

w gruncie borowinowym A 20,400 kg azotu „
„ „ „ B 15,000 „ „

zatem, że grunt A ma większy zapas azotu wbrew przekonaniu, jakie można nabyć z obrachowanych przy rozbiorze liczb dziesiętnowych.

Zatem przy rozbiorze gruntów borowinowych o wiele więcej na tem zależy, niż

przy rozbiorze gruntów mineralnych, aby oznaczać p-o-z-o-r-n-y c-i-ę-ż-a-r g-a-t-u-n-k-o-w-y czyli c-i-ę-ż-a-r o-b-j-ę-t-o-ś-c-i-o-w-y a to w celu tem pewniejszego przedstawienia ilości pożywek dostępnych dla roślin w pewnej oznaczonej warstwie gruntu.

Próbki wybrane według wskazówek podanych w powyższej instrukcyi i przysłane do rozbioru bada się w sposób następujący, według zwyczaju przyjętego na stacyi doświadczalnej dla borowiny: próbkę miesza się starannie i ugniata w rękach bez używania nadmiernej siły; po utworzeniu gładkiej płaszczyzny wycina się z niej sześcian za pomocą odważonej blaszanej formy wysokiej na 10 albo 15 cm, co odpowiada 1000 albo 3375 cc, waży, płasko rozpostartą suszy przy miernej ciepłocie (90° C.) w suszarni i po oziębieniu znowu odważa. Masa wysuszona daje się potem łatwo rozdrobnić wz. zemleć. Znakomite usługi oddać może młynek „Excelsior" wyrabiany przez H. Gruson'a (Magdeburg) urządzony do poruszania za pomocą rąk lub maszyny parowej z tarczą zębatą, którą dowolnie można nastawiać. Próbka zmielona wysuszona na powietrzu służy do chemicznego rozbioru; w niej oznacza się suchą substancyę; przez to otrzymuje się potrzebne liczby do obrachowania jaką ilość świeżej i suchej substancyi zawiera 1 cbm ~~naturalnej borowiny~~ n-a-t-u-r-a-l-n-e-j b-o-r-o-w-i-n-y; według tego można potem łatwo oznaczyć przy pomocy odsetkowych liczb uzyskanych przez rozbiór w dowolnej ilości gruntu b-e-z-w-z-g-l-ę-d-n-ą ilość ciał stanowiących wartość gruntu.

Opisane postępowanie ma bez wątpienia pewne ujemne strony. Zmiana jaka zachodzi co do ilości wody i co do ułożenia cząstek borowiny podczas brania próbki i podczas przewozu wpływać będzie w pewnym stopniu na wielkość ciężaru objętościowego.

Badania w tym kierunku, równie jak i wyszukanie łatwego sposobu w oznaczaniu ciężaru objętościowego przy uwzględnianiu widomych czynników najmniej do dłuższego czasu uwagę stanąć doświadczalnej dla borowiny, nie są jednak jeszcze ukończone dla braku czasu. Rozważywszy zaś z jednej strony, że przy powyższem postępowaniu nie osiąga się prawie tak zbitego ułożenia cząstek borowiny, jak one są w stanie naturalnym, w skutek czego w każdym razie oznaczenie ciężaru objętościowego a skutkiem tego także i ilości obecnych pożywek w pewnej oznaczonej ilości gruntu jest raczej za niskiem niż za wysokiem, co wreszcie nie wpływa na zaproponowane na początku środki uprawy — i przedewszystkiem, że to postępowanie obarczało się prakbycznem przez pewien szereg lat i uwzględniając z drugiej strony, że jest bardzo trudno zastąpić go innem, któreby było równie pojedyńczem i nie wymagało od przesyłającego szczególniejszych zdolności i zręczności przy wybieraniu próbki, należy na razie niem się zadowolnić.

Oznaczenie ciężaru objętościowego wolnem jest naturalnie od wszystkich tych błędów, jakie są spowodowywane przez zmianę w ilości wody i w ułożeniu substancyi borowinowej przy braniu próbki, przewozie itp., ponieważ te kostki ziemi wyjmowane bywają na miejscu przy pomocy foremek blaszanych. Daje się jednak bardzo rzadko wykonać a to z różnych powodów. W tym celu najlepiej jest kazać zrobić starannie pewną ilość równie wielkich sześcianów blaszanych, mających wymiary podane powyżej, z przytrzymkami skrzętnie przylegającemi, po na brzegi sześcianu wystającemi. Przy oznaczeniach ciężaru objętościowego warstwy górnej ścina się rośliny równo z powierzchnią;

jeżeli zaś rozchodzi się o warstwy głębsze, to zbiera się wierzchnią warstwę aż do odpowiedniej głębokości, wgniata sześcian, wyjmuje i wystające części ścina ostrym nożem, wreszcie wygładza powierzchnią, przykrywa odpowiedniem wieczkiem a szpary zalepia nagumowanemi paskami papieru albo lepiej plastrem kauczukowym, aby woda niewyparowywała. (Każdy sześcian ma jeszcze w dni jeden mały otwór aby powietrze miało wolne ujście przy wgniataniu sześcianu w ziemię). W tak opisany sposób wybiera się próbki w różnych miejscach a w razie potrzeby i z różnej głębokości ziemi borowinowej, przez co oznaczenie ciężaru objętościowego staje się pewniejszem a z pewnej liczby jednostajnie z powierzchni wybranych próbek otrzymuje się prócz tego jeszcze próbkę przeciętną.

Bardzo trudno jest otrzymać w celu rozbioru dokładną przeciętną próbkę z borowin piaszczystych, gdyż po wysuszeniu piasek oddziela się bardzo łatwo od borowiny. Odpowiedniej jest zatem oddzielić te części od siebie. Na stacyi doświadczalnej uskutecznia się to w ten sposób, że próbkę borowinową rozrabia się dokładnie w wysokich cylindrach szklannych z odpowiednią ilością wody. Piasek osadza się dość szybko na dnie wzbitej warstwie, podczas gdy lekka borowina bardzo powoli opada i tworzy pulchną warstwę. Część piasku w niej jeszcze zawarta opada przy słabem wstrząśnieniu cylindra i poruszaniu cieczy prętem szklannym. Poczem zlewa się ostrożnie ciecz wraz z substancyą borowinową i osad tak często wodą wymywa, dopóki nie oddzieli się zupełnie piasku od wszelkich części organicznych. Ciecz z zawieszoną w niej boro-

winą wyparowywa się na parownicy porcelanowej do suchości, również wysusza się piasek i potem osobno bada każde z tych ciał.

III. Badanie chemiczne.

Badanie chemiczne przeprowadza się w sposób podany przy gruntach mineralnych, prócz tych wypadków, przy których zbacza się od ogólnie używanych sposobów z względu na obfitość ciał organicznych zawartych w gruntach borowinowych.

1. Oznaczenie suchej substancyi.

Badania podjęte na stacyi doświadczalnej pouczyły, że otrzymanie stałego ciężaru przy gruntach borowinowych nie jest możebnem przez ogrzewanie ich przy 105–110 °C. w obec dostępu powietrza, z powodu że ciała organiczne ulegają łatwo rozkładowi; często też ciężar zmniejsza się stale skutkiem utleniania się ciał organicznych. Nie unika się też straty na ciężarze przez odcięcie tlenu przy oznaczeniach suchej substancyi w rurkach Liebig'a w strumieniu gazu wodu, ponieważ substancya borowinowa sama przez się rozkłada się bardzo silnie. Dopiero przez wysuszanie borowiny w próżni nad zgęszcz. kwasem siarkowym albo jeszcze lepiej nad bezwodnikiem kwasu fosforowego otrzymuje się liczby zgadzające się z sobą dokładnie. W tym celu (2–3 g masy rozpościera się cieńko na obszernej, poprzednio wraz z przykrywką odważonej szalce i umieszcza pod dzwonem szklannym połączonym z pompą pneumatyczną, w którym znajduje się naczynie płaskie zawierające zgęsz. kwas siarkowy lub bezwodnik kwasu fosforowego. Po wysuszeniu borowiny wpuszcza się do

dzwona powietrze zupełnie pozbawione wilgoci przez przeprowadzenie go przez zgęsz. kwas siarkowy. Substancyę borowinową, która po wysuszeniu jest nader lekką i delikatną, należy w odpowiedni sposób przykryć płytkami szklannemi. Suchą masę należy bardzo szybko odważyć w nakrytej szalce, albowiem nader chciwie przyciąga wilgoć z powietrza; podczas suszenia należy kilka razy przemięszać zawartość szalki, ponieważ nawet przy nader cieńkiem rozpostarciu masy na szalce górna warstwa opóźnia wysychanie warstwy spodniej.

Od celu do jakiego zmierzamy zależy, czy suchą substancyę należy oznaczyć tym jedynie dokładnym choć kłopotliwym sposobem, czy też suszyć borowinę wprost przy wyższej ciepłocie na łaźni powietrznej lub w strumieniu gazu wodu. Jeżeli się jedynie o to rozchodzi aby zbadać grunt borowinowy co do zasobu pożywek roślinnych w celu polecenia sposobów uprawy, to zadowolnić się można w prawdzie mniej dokładnem, lecz szybciej dającem się przeprowadzić oznaczeniem ilości wody.

2. Spopielanie.

W celu zbadania mineralnych składników należy zawsze spopielić grunt borowinowy. Nowsze badania, które mają wykazać w jakiem połączeniu znajdują się składniki borowiny w pierwotnej borowinie, są dopiero w początku swego rozwoju a wyników tychże nie można analitycznie zużytkować; jest zaś rzeczą całkiem naturalną że odnosić się one mogą tylko do niezmienionej, wysuszonej masy borowinowej.

Masę przeznaczoną do spopielania wsypuje się do płaskiej obszernej szalki platynowej i ogrzewa ją nad lampką Bunsen'a z gwiazdkowatą nasadką aż do czerwonego żaru.

Przy końcu żarzenia popiół należy mięszać drutem lub prętem platynowym, ponieważ warstwa węgla na powierzchni popiołu się znajdująca spala się bardzo trudno.

Popiół z borowiny jest nadzwyczaj hygroskopijnym, dla tego należy go zaraz płytką przykryć. Susznie należy świeżo przedtem napełnić, aby dokładnie działały, gdyż popiół z borowiny równie jak i sama borowina odciąga wodę z używanego już chlorku wapniowego.

Środki ostrożności jakie się zachowuje przy otrzymywaniu popiołu z roślin (por. „Popiół z roślin.") zachowywać należy i przytem oznaczaniu a to odnośnie do składników łatwo się zulatniających np. chloru, potasu.

W ten sam sposób postępuje się z borowinami zmięszanemi z mniejszemi lub większemi ilościami piasku, gliny lub wapna.

Jeżeli rozbiór gruntu borowinowego ma dostarczyć jedynie wskazówek co do ocenienia jego zdatności pod uprawę, to według zwyczaju przyjętego na stacyi doświadczalnej, waży się popiół, gotuje go z zgęsz. kwasem solnym (c.g. 1·135 wraz z małą ilością kwasu azotowego, podparowywa do suchości, pozostałość (po przeprowadzeniu rozpuszczonego kwasu krzemowego w nierozpuszczalny) rozpuszcza w kwasie solnym, przesącza i w przesączu oznacza w-a-p-n-o i k-w-a-s f-o-s-f-o-r-o-w-y.

W masie na powietrzu wysuszonej oznacza się ~~azot~~ a-z-o-t i wilgoć, w celu obrachowania wyników rozbioru na suchą substancyę.

Na stacyi doświadczalnej opuszcza się najczęściej oznaczanie p-o-t-a-s-u, po-

niewoli w przeważnej liczbie borowin ilość jego jest tak małą, że jej nawet nie potrzeba uwzględniać przy nawożeniu. W szczególnych wypadkach jeżeli np. borowina wzrosła na podglebiu obfitującem w potas, albo jeżeli takie podglebie ma być użytem do przykrycia przy sposobach uprawy przez nakrywanie, oznacza się p-o-t-a-s, ponieważ warstwy tego rodzaju borowiny zawierają niekiedy tak znaczne jego ilości, że należy (mierzy) zmniejszyć nawożenie potasowe.

Zupełny rozbiór popiołu borowiny nie różni się w niczem od sposobów używanych przy rozbiorze gruntów mineralnych wz. popiołu roślinnego.

3. Oznaczenie pojedyńczych składników.

a) A-z-o-t. Ilość azotu w gruncie borowinowym oznacza się podług metody Kjeldahl'a zmodyfikowanej przez Wilfarth'a, przez gotowanie z czystym kwasem siarkowym wraz z metaliczną rtęcią. Do oznaczenia azotu używa się 2 g na powietrzu wysuszonego gruntu borowinowego niezawierającego piasku, 5-10 g gruntu zawierającego piasek (piaszczystego borowinowego). Ciecz w początku doświadczenia zbytnio się pieni, temu zapobiedz. może można przez dodanie grudki parafiny nie zawierającej azotu i przez mierne ogrzewanie. (Por. str.....)

b). S-i-a-r-k-a. Oznaczenie siarki za pomocą metody H. Fleischer'a jest już podane na str.....

c) C-i-e-p-ł-a d-l-a r-o-ś-l-i-n s-z-k-o-d-l-i-w-e. Wynalezienie i ilościowe oznaczenie tychże w borowinie położonem jest niekiedy z bardzo wielkiemi trudnościami. Sposób postępowania podanym będzie niżej w osobnym rozdziale przy badaniu piasku z podglebia.

3). Oznaczenie pochłaniania ważniejszych pożywek roślinnych przez grunta borowinowe. Badanie przeprowadza się według sposobów podanych przy gruntach mineralnych. Jedynie na to należy zwrócić uwagę, że grunta borowinowe zatrzymują w sobie wielkie ilości wody, do doświadczenia potrzeba zatem używać większych ilości rozczynów soli pożywnych, aby po ukończeniu obrotów otrzymać do rozbioru dostateczne ilości cieczy.

Przy obrachowywaniu wyników koniecznie potrzeba uwzględniać ilość wody znajdującej się w próbkach borowiny, w przeciwnym bowiem razie dochodzi się do wręcz przeciwnych ~~wyników~~ wniosków.

Dokładny sposób oznaczania podanym jest przy odnośnem badaniu gruntów mineralnych, str. .....

IV. Obrachowanie rozbioru i zużytkowanie obrachowanych wyników do oceniania dobroci gruntu borowinowego.

Wynik rozbioru obrachowuje się najodpowiedniej w odniesieniu substancyi borowinowej pomyślanej w stanie suchym i potem na podstawie oznaczenia ciężaru objętościowego wykazuje się jakie ilości odnośnych pożywek roślinnych zawiera pewna oznaczona objętość ziemi np. przestrzeń jednego hektara w wierzchniej warstwie od powierzchni aż do głębokości 20 cm, albo w równie grubej warstwie w niższych pokładach. Potem przez porównywanie z gruntami borowinowemi o uznanej urodzajności uzyskuje się pewną wskazówkę co do wartości badanych powierzchni borowinowych i słuszną podstawę do wnioskowania o sposobie uprawy.

Badania przeprowadzone na stacyi doświadczalnej wykazały, że ilość wapna znajdującego się w różnych gruntach borowinowych dostarcza wskazówek służących do charakterystycznego rozróżnienia i odróżnienia gruntów borowinowych.

Podług tego dadzą się borowiny podzielić na dwie główne grupy: 1. na borowiny zawierające mniejsze ilości od 0·5% do 2·5% a borowiny w których ilość wapna wynosi jest od 2·5% obrachowanych na suchą substancyę i w przypuszczeniu wolną od przypadkowych części składowych. Do pierwszego działu tj. do grupy borowin nieobfitujących w wapno, należą między innemi górskie borowiny czyli borowiny powstałe z wrzosu, mchu i torfu, do grupy borowin obfitujących w wapno, należą borowiny nizinowe nazywane zgólnie borowinami ~~torfowemi~~ trawiastemi. Borowiny będące w pośrodku między borowinami górskiemi a nizinowemi, do których należy wielka liczba położeniowo niemieckich borowin, większa część górskich borowin, równie jak borowiny położone w szwedzkiej prowincyi Smaland nietylko zawierają o wiele większe ilości wapna i węgla, lecz są także chemicznie rozłożone o wiele więcej od borowin powstałych z wrzosu, mchu i torfu.

Sposób zużytkowania tych rozmaitych gatunków borowin jest zupełnie różny. Na podstawie rozbioru chemicznego można z całą pewnością rozpoznać rodzaj gruntu borowinowego.

Następujące zestawienie przeciętnych liczb, obrachowanych z wielkiej liczby rozbiorów, wyjęte z rozprawy M. Fleischer'a, posłuży może do wyjaśnienia składu części spotykanych rodzajów gruntu borowinowego.

100 cz. suchej substancyi zawieraja:

borowiny	azotu,	potasu,	wapna,	kwasu fosforowego,	1 ebm świeżej borowiny zawiera suchej substancyi.
wrzosowato-mchowate.					
próchnica wrzosowata	1·2	0·05	0·35	0·10	120 kg.
torf mchowy	0·8	0·03	0·25	0·04	90 „
borowiny trawiaste	2·5	0·10	4·00	0·25	250 „
borowiny w pośrodku zbiorze	2·0	0·10	1·00	0·20	180 „

O-d-s-y-ł-k-o-w-e liczby jak już powyżej wspomniałem nie dają dostatecznego wyobrażenia o zapasach pożywek roślinnych zawartych w różnych gatunkach borowiny; o ilości ich przekonać się można dopiero przez obrachowanie, przy pomocy ciężaru objętościowego, ilości odnośnych pożywek roślinnych znajdujących się np. na przestrzeni 1 hektara w najwyższej warstwie aż do głębokości 20 cm.

Wynik obrachowania będzie zatem następujący:

na przestrzeni 1 ha aż do głębokości 20 cm znajduje się:

	azotu	potasu	wapna	kwasu fosforowego
w próchnicy wrzosowatej	2880 kg	100 kg.	840 kg	240 kg.
w torfie z mchu powstałym	1450 „	54 „	450 „	72 „
w próchnicach trawiastych	12500 „	500 „	20000 „	1250 „
w pośrodku zbiorczej próchnicy	7200 „	72 „	3600 „	720 „

Do porównania postawić można jeszcze następujące zestawienie:

k-i-l-k-a l-y-p-o-w-y-c-h r-o-d-z-a-j-ó-w g-r-u-n-t-u w-e-d-ł-u-g r-o-z-b-i-o-r-u

Składowe gruntów leśnych i ich wodonośność:

Grunt	100 kg. suchego gruntu zawierają:								
	żwir ostrokrawędzisty kg.	piasek kg.	pył kg.	ił kg.	próchnicę kg.	kwas fosforowy kg.	kwas siarkowy kg.	kwas solny kg.
1. Piasek próchniczny wrzosowato piaszczysta ziemia w kolonii Lohstedt przy Bremerhaven . . .	5·22	0·16	0·05	0·03	0·04	?	0·02	?	—
2. Grunt kujawski (czarny) Dobra Lachmirowice, obwód Inowrocławski.	2·39	0·16	0·24	0·95	0·44	3·14	0·09	0·07	0·43
3. Morszczynowaty grunt nad Wezerą w pobliżu Bremerhaven	8·54	0·26	0·70	5·72	1·63	9·20	0·20	0·17	4·63
4. Niżnia borowina z Drömling (nieprawna) Dobra Cimnau (górna warstwa), ślad torfu . .	82·56	3·23	0·05	5·96	0·19	3·31	0·25	1·51	—
5. Górski grunt borowiny wyzyskany przez palenie (nieprawny) Hellwegska próchnica, obwód Achim kolonia Hinkendorf . . .	91·47	1·06	0·06	0·27	0·19	0·79	0·09	0·22	—
6. Górski grunt borowiny dawno uprawny (bez piasku) Hellwegska próchnica, obwód Achim kolonia Giersdorf	83·98	1·38	0·07	0·59	0·35	0·91	0·16	0·30	—
7. Dolnorfowany górski grunt borowiny (nieprawny) Górska borowina z Lilienthal, obwód Osterholz, kolonia Wörpedorf	99·63	0·99	0·07	0·24	0·28	0·23	0·05	0·27	—
8. Odnorfowany górski grunt borowiny (uprawa piaskiem) Górska borowina z Lilienthal kolonia Wörpedorf . . .	34·47	0·69	0·06	0·27	0·09	0·75	0·11	0·18	—

Powyższe rodzaje gruntów zawierają następujące ilości azotu, potasu, wapna i kwasu fosforowego na powierzchni jednego hektara w warstwie na 20 cm grubej.

Rodzaj gruntu powyższego.	N kg	K_2O kg	CaO kg	P_2O_5 kg
1.	4000	1200	800	600
2.	5000	7600	30000	2800
3.	4200	11200	92200	3200
4.	16200	200	29800	1200
5.	3000	200	800	120
6.	1400	200	1800	600
7.	1800	200	400	200
8.	3400	400	2200	800

Na podstawie wyników otrzymanych przy rozbiorze i na podstawie oznaczenia ciężaru objętościowego można przy pomocy tych liczb scharakteryzować każdy grunt borowinowy i w przybliżeniu ocenić wartość, jaką przedstawia dla gospodarstwa rolnego. Nie mogę opisywać tutaj pojedyńczych rodzajów melioracyi, które zresztą są bardzo różne dla powyżej wspomnianych rodzajów gruntów borowinowych; odnośne wskazówki znaleźć można w: Mittheilungen d. Ver. zur Förderung d. Moorkultur im Deutschen Reich r. 1889. № 17, str. 205, jakoteż w publikacyach innej doświadczalnej.

Muszę jeszcze raz zaznaczyć, że przy ocenianiu dobroci gruntu borowinowego prócz składu chemicznego na uwagę zasługuje także stan rozkładu; ponie-

waż on wpływa w wysokim stopniu na zdatność gruntu do uprawy. Grunta borowinowe obfitujące w wapno są o wiele mniej rozłożone od gruntów zawierających mniejszą ilości Ca; doświadczenia przeprowadzone na stacyi doświadczalnej wykazują, że w gruntach pierwszego rodzaju rozkład chemiczny a mianowicie tworzenie się kwasu węglowego i kwasu azotowego odbywa się o wiele energiczniej, niżeli w gruntach drugiej kategoryi.

Nakoniec aby wyrobić sobie sąd o korzyściach uprawy płaszczyzn borowinowych, potrzeba prócz chemicznych i fizycznych własności gruntu uwzględniać także cały szereg okoliczności nasuwających się przytem z względów gospodarskich i technicznych jak np. położenie gruntu, grubość pokładu, stosunki wodne itp.

V. Badanie materyałów służących do nakrycia gruntu borowinowego przy zaprowadzeniu uprawy przez nakrywanie według systemu Rimpau.

(„Uprawa przez robienie grobel").

Za materyał do nakrywania gruntu borowinowego służy grunt mineralny z podglebia wydobyty albo grunt położony w okolicy borowiny. Najczęściej rozchodzi się o wyszukanie gruntu piaszczystego lub żwirowatego, któryby był wolnym lub też zawierał pewną ilość węglanu wapniowego; dosyć często poszukuje się także gruntów gliniastych zawierających lub wolnych od wapna albo marglu łąkowego (tz. wapna łąkowego).

Aby ocenić czy ten lub ów grunt będzie odpowiednim materyałem nakładowym, potrzeba uwzględniać następujące własności:

barwę,
ilość gliniastych domieszek,
" węglanu wapniowego
" cząstek feldszpatu
" organicznych ciał,
" połączeń żelazowych i żelazawych,
" szkodliwych składników (siarczku żelaza i produktów pozostałych z jego utlenienia, siarkanu żelazawego i wolnego kwasu siarkowego);

prócz tego oznaczyć ziarnistość i ilość krzemowych domieszek i scharakteryzować je przy g-r-u-n-t-a-c-h p-i-a-s-c-z-y-s-t-y-c-h i wreszcie ~~wiśność~~ spoistość gruntu i ilość piasku przy g-r-u-n-t-a-c-h g-l-i-n-i-a-s-t-y-c-h.

Aby się przekonać o ziarnistości piasku, odszlamuwuje się cząstki gliny zawarte w gruncie. W tym celu skłóca się próbkę piasku z wodą w naczyniu walcowatem nie zbyt niskiem i po osadzeniu się piasku na dnie naczynia, zlewa wodę razem wraz z zawieszoną w niej gliną. Przez powtórzenie tej czynności otrzymuje się piasek prawie zupełnie wolny od gliny i przez zbadanie wielkości ziarn nabiera się przekonania o jego ziarnistości. Jeżeli do tej czynności używa się jednakowo wielkich naczyń i jednakowo wielkich ilości wody, to pojedyńcze rodzaje piasku można bardzo dokładnie porównać a przez tę prostą i ła-

łwo wykonać się dający czynność dochodzić się przy pewnej wprawie do takowości w wydawaniu dokładnego oznaczenia, czy badany grunt piaszczysty jest grubo, średnio lub drobno ziarnisty lub też czy jest mięszaniną drobnych i średnich, albo średnich i grubych ziarn ibp.

Obecność żwiru lub kamieni w gruncie na uwagę zasługuje z względu na wynikające stąd trudności przy przerabianiu ziemi i z względu na ich szkodliwy wpływ na własności mineralnego pokładu, jak również obecność większych ilości ciał organicznych z względu na ciemniejszą barwę gruntu.

W zasadzie ograniczyć się można do rozbioru jakościowego. Gdyby zachodziła potrzeba ilościowego oznaczenia pojedyńczych składników (węglanu wapniowego, potasu, kwasu fosforowego), to rozbiór przeprowadza się według wiadomych sposobów.

W reszcie co do użyteczności materyału nakładowego nie mogę podać żadnego ogólnego prawidła, dla każdego poszczególnego wypadku właściwy sąd wyrobić sobie należy dopiero po pewnym namyśle i przeprowadzeniu rozmaitego rodzaju spostrzeżeń. Użycie materyału nakładowego zależy częściowo od przyszłego rodzaju uprawy od ukształtowania się warunków odwodnienia i od rodzaju uprawianego nasienia. W ogólności rozmaite zalecane doświadczenia nie powinny przemawiać na korzyść jednego lub drugiego materyału nakrywowego; one pomerają tylko, że ten lub ów materyał nakładowy nadaje się dla gorowin o pewnych własnościach bez wykluczenia używania innego materyału.

Badanie materyałów nakładowych co do ilości w nich nawarbych ciał dla roślin

szkodliwych wymaga bliższego omówienia. Za szkodliwe uznajemy: siarczek żelaza, siarkan żelazawy i wolny kwas siarkowy. Znajdować się one mogą nietylko w mineralnych warstwach podglebia, lecz także i w głębszych warstwach samej borowiny. W obu przypadkach wykrywa się je w jednakowy sposób.

Obecności siarczku żelaza nie można rozpoznać po żadnych zewnętrznych oznakach. Głębokość w jakiej się on znajduje, może być bardzo rozmaita; w cieńkiej warstwie borowiny znajdował się w głębokości 25-30 cm, jak również i w głębokości 75 cm a nawet i głębiej.

Przeważnie szukać go należy w warstwie przejściowej pomiędzy borowiną a piaskiem. Powodem, który utrudnia jego wynalezienie jest mianowicie ta okoliczność, że w naturze znachodzi się on w gniazdach. Dlatego próbki należy bardzo starannie wybierać i o ile możności z jak największej ilości miejsc podglebia. Z względu na zachodzące trudności przy braniu dokładnej próbki odradza stacya używać do tego piasku z podglebia, w których można wykryć jakościowo pewne znaczniejsze ilości siarczku żelaza wz. siarkanu żelazawego. Dla wykazania obecności ciał dla roślin szkodliwych, opracowała stacya doświadczalna następujące sposoby:

a. Wykrycie jakościowe.

α. T-l-e-n-e-k ż-e-l-a-z-a-w-y w w-o-d-z-i-e r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-y. Próbkę borowiny lub piasku oblewa się w kubku szklannym podwójną objętością wody, dodaje na koniec noża sproszkowanego czerwonego żelasinku ~~żelaza~~ potasu (i po wymięszaniu pręcikiem szklan-

nym odstawia na 24 godzin. Jeżeli do tego czasu nie wystąpiło zabarwienie niebieskie, to nie ma na pewno siarkanu żelaza. W razie obecności tegoż powstaje łatwe od zewnątrz do rozpoznania niebieskie lub niebieskawe zabarwienie albo na powierzchni stałej masy, albo na pojedyńczych jej częściach, na resztkach drzewa itp. To oddziaływanie bardzo łatwo spostrzedz można przy próbkach piasku, trudniej zaś rozpoznać przy próbkach ciemnej borowiny. O dokładności tego oddziaływania, upewnić się należy przez inne doświadczenie.

W razie obecności węglanów (węglanu wapniowego) nie można wykryć połączenia żelaza rozpuszczalnego w wodzie, gdyż cała ilość siarkanu żelazawego, powstała w skutek utlenienia siarczku żelaza, zamienia się odrazu na nierozpuszczalny węglan żelazawy, jeżeli węglany znajdują się równocześnie w dostatecznej ilości.

β. S-i-a-r-c-z-e-k ż-e-l-a-z-a. Siarczek żelaza znajdujący się w borowinach ma następujący skład chemiczny FeS_2. Jestto więc markazyt który w obecności wody i powietrza zamienia się łatwo na siarkan żelazawy i na wolny kwas siarkowy. Obok niego znajdować się mają (chociaż rzadko) jeszcze inne trudniej się rozkładające połączenia siarki i żelaza.

J-a-k-o-ś-c-i-o-w-e w-y-k-r-y-c-i-e siarczku żelaza polega na tem, że tenże podczas silnego żarzenia przy dostępie powietrza oddaje całą siarkę pod postacią kwasu siarkawego wz. siarkowego i że nawet małe ilości kwasu siarkawego rozpoznać można po jego charakterystycznej woni.

W tym celu odpowiednią próbkę gruntu ogrzewa się aż do żaru przy pomo-

cy miecha w nakrytym tygielku platynowym, potem szybko na żelazną blachę wysypuje i przybliża do nosa. Małe ilości kwasu siarkawego rozpoznać można natychmiast po jego ostrej kłójącej woni.

Jeżeli w próbce znajdują się sole kwasu węglowego albo próchnicowego, to zasady ich przytrzymują część kwasu siarkowego. Jednak według okoliczności w czasie żarzenia następuje silne wywięzywanie się kwasu siarkawego nawet przy wielkim nadmiarze węglanu wapniowego np. w marglach zawierających piryt, prawdopodobnie z tego powodu, że mięszanina węglanu wapniowego i siarczku żelaza nie jest o tyle dokładną, aby mogła przytrzymać całą ilość kwasu siarkowego. W takich razach wyciągi wodne nie wykazują obecności tlenku żelazawego. Tego rodzaju materyał nakrywowy obfitujący w wapno używanym być może bez wahania, ponieważ węglan wapniowy łączy się natychmiast z kwasem siarkowym powstającym z siarczku żelaza. Dlatego polecam zbadać grunt nie tylko na tlenek żelazawy rozpuszczalny w wodzie i na siarczek żelaza, lecz także i na kwas węglowy.

b. Ilościowe oznaczenie ciał dla roślin szkodliwych.

W celu ilościowego oznaczenia produktów powstałych z rozkładu z siarczku żelaza, dalej siarkanu żelazawego i wolnego kwasu siarkowego, wytrawia się próbki w wodzie i w wyciągach wodnych oznacza rozpuszczone części składowe. Taki roztwór wodny zazwyczaj zawiera: potas, sodę, wapno, magnezyę, kwas siarkowy, chlor, niekiedy zaś małe ilości kwasu krzemowego i tlenek żelazawy, w wodnych zaś wyciągach borowiny znajdują się jeszcze rozpuszczalne ciała organiczne. Według dokonanych na stacyi

doświadczalnej badań porównawczych z piaskami szkodliwemi i nieszkodliwemi wypada, że dochodzi się do zupełnie pewnych wyników, gdy chlor obrachowuje się jako połączony z sodem wz. z potasem, reszta alkaliów tj. wapno i magnezya jako siarczany; pozostały kwas siarkowy jako wolny albo połączony z tlenkiem żelazawym. Zasady zawarte w wodnych roztworach nieszkodliwych piasków wystawiają do zobojętnienia nadmiernego kwasu mniej lub więcej znaczne ilości kwasu siarkowego pozostałe po połączeniu alkaliów i ziem alkalicznych znajdujące się w szkodliwych piaskach były połączone z tlenkiem żelazawym lub w stanie wolnym.

Gdyby zaś przy wyciągach z próbek borowinowych z względu na zawarte w roztworze sole kwasu próchnicowego, ilość według podanej metody znalezionego kwasu siarkowego wolnego lub połączonego z tlenkiem żelazawym była za niska, ponieważ zasady soli próchnicowych obrachowane były jako siarczany, to mimo to nie należy tej metody ze względów praktycznych, ponieważ przyjąć można, że alkalia albo ziemie alkaliczne połączone z kwasem próchnicowym zamieniają się zwykle w gruncie z siarczanem żelazawym na próchniczan żelazawy i na siarczany alkaliów, wapnia, magnezyi i dlatego podług powyższego obrachowania nie znalezione ilości wolnego albo w siarczanie żelazawym znajdującego się kwasu siarkowego jest zupełnie lub po większej części nieszkodliwe. Stąd też nie wchodzi zatem prawie w rachubę przy obecności większych ilości szkodliwie działającego kwasu siarkowego.

O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-i-a-r-c-z-k-u ż-e-l-a-z-a.

Przeprowadza się je według sposobu podanego przez Fleischer'a opisanego na

str. ..... Podczas żarzenia próbek borowinowych w rurce szklannej należy powietrze zastąpić czystym tlenem a to w celu osiągnięcia zupełnego spalenia; w odwrotnym przypadku część siarczku z braku tlenu może niezupełnie uledz rozkładowi.

Nakoniec w celu przekonania się o nieszkodliwości materyału nakładowego można w nim zasiać rośliny i badać ich wzrost. Ciała dla roślin szkodliwe zdradzają się odrazu w charakterystyczny sposób, że wkrótce zabijają młode roślinki.

Przez dodanie odpowiednich ilości węglanu wapniowego można usunąć szkodliwość ciał powstałych z siarczku żelaza.

Badanie kamieni

i produktów powstałych w skutek ich zwietrzenia.

Co do rozbioru gatunków kamieni i produktów powstałych po ich zwietrzeniu można podać tylko ogólne metody. Z jednej strony stosują się one do rodzaju kamienia, gdy z drugiej strony do celu rozbioru.

Jeżeli rozbiór wykazać ma tylko gospodarską wartość kamieni i produktów ich zwietrzenia, to przedsiębierze się go w ogólności według sposobów podanych przy badaniu gruntów mineralnych.

Jeżeli rozchodzi się o pojedyńczy sumaryczny rozbiór, w celu wykazania pojedyńczych części składowych kamienia, to postępuje się w następujący sposób:

1. Roztwarzanie węglanem sodowo-potasowym.

Jedną część bardzo drobno sproszkowanego minerału (1-3g) i cztery razy więc

kszą ilość węglanu sodowo-potasowego – tj. mięszaniny złożonej z 13 cz. bezwodnego węglanu potasowego i 10 cz. bezwodnego węglanu sodowego – miesza się starannie szpatułką platynową w obszernym tygielku platynowym, poczem z początku słabo, wreszcie nad miechem ogrzewa tak długo, dopóki masa nie przestanie się pienić.

Oziębiony stop (wz. wraz z tygielkiem) (jeżeli rozżarzony tygielek postawi się na zimnej, grubej, polerowanej płycie żelaznej, to w zasadzie udaje się oddzielić od tygielka cały stop w jednym kawałku; w takim wypadku potrzeba przylegające cząstki gorącą wodą tylko rozmiękczyć i spłukać do szalki) rozmiękcza się przez ogrzewanie w kubku szklannym z 10–15 krotną ilością wody, kubek nakrywa szkiełkiem zegarowem i dodaje HCl w nadmiarze (wz. małą ilość kwasu azotowego), poczem odstawia w spokojne miejsce aż do chwili, kiedy ustanie wywięzywanie się kwasu węglowego, wreszcie spłukuje do szalki porcelanowej i na łaźni wodnej wyparowywa do suchości i w celu zupełnego oddzielenia kwasu krzemowego ogrzewa jeszcze przez pewien czas na łaźni powietrznej. Osad ługuje się wodą kwasem solnym zakwaszoną, wydzielony kwas krzemowy odsącza, wymywa, suszy, żarzy i odważa.

Przesącz (zawierający kwas solny) rozcieńcza się do pewnej oznaczonej objętości i w krotnych częściach cieczy oznacza zasady: tlenek żelazowy, glin, manganez, wapno, magnezyę itd. podług sposobów podanych na str: ... – ...., W tym roztworze nie można oznaczać alkaliów; w celu oznaczenia ich próbkę

2. roztwarza się za pomocą kwasu fluorowego:

1-10 g jak najmielej sproszkowanego kamienia stósownie do ilości krzemianów atpalicznych rozkwarza się kwasem fluorowym i następnie dalej bada według sposobów podanych na str.....

3. Rozkwarzanie węglanem barowym albo wodnikiem barowym, kwasem solnym &c.

Chcąc uniknąć podwójnego rozkwarzania tj. za pomocą węglanu sodowo-potasowego i kwasu fluorowego, można zamiast ich użyć samego węglanu albo wodnika barowego, ponieważ stop otrzymany z barem nadaje się do oznaczania i kwasu krzemowego i poszczególnych zasad.

Jednak do rozkwarzenia z osobnem ciałem potrzeba bardzo wysokiej ciepłoty, która osiągnąć można tylko przy miechu gazowym albo przy piecyku Despretz'a itp.

Bardzo drobno roztarty i prawie przy 200 °C. wysuszony kamień miesza się dokładnie z pięciokrotną ilością węglanu barowego w obszernym platynowym tyglu albo z czterokrotną ilością wodnika barowego w srebrnym tyglu i ogrzewa aż do uspokojenia się stopu.

Oddzielanie kwasu krzemowego uskutecznia się jak pod 1; do przesączu zaś zakwaszonego HCl odsączonego od kwasu krzemowego, dolewa się roztw. kwasu siarkowego (unikając nadmiaru tegoż) odsącza od strąconego siarczanu barowego, przesącz wraz z wodą użytą do opłókiwania rozcieńcza się do pewnej stałej objętości i w krótnych częściach tegoż oznacza się zasady według sposobów podanych przy „Gruntie" na str.....

Uwaga. Z składu chemicznego w ten sposób wynalezionego można często

w p-r-z-y-b-l-i-ż-e-n-i-u obrachować dzielkowe stosunki pojedyńczych minerałów (kwarcu, połdszpatu, miki, angilu, blendy rogowej itp.) według opisu podanego na str. . Jeżeli zaś mamy mięszaninę różnych minerałów, to można je mechanicznie rozdzielić (str.) i potem dopiero osobno oznaczać.

Przy badaniu kamieni (prócz powyższego sumarycznego rozbioru) pamiętać jeszcze należy, że:

niektóre krzemiany, jak wodę zawierające zeolity rozkładają się już od gorącego rozcz. kwasu solnego i że jego z dobrym skutkiem używać można przy badaniu krystalicznych kamieni w rodzaju zeolitu jak np. b-a-ż-a-l-t-u, f-o-n-o-l-i-t-u, w-u-l-k-a-n-i-c-ż-n-y-c-h l-a-w itp.

Na inne krzemiany, jak na miki magnezyowe, biotyt, rozcz. gor. kwas solny działa bardzo słabo, podczas gdy gor. rozcz. kwas siarkowy rozpuszcza je w znaczniejszej ilości np. z niejednego jeszcze nieświeżego, w mice obfitującego p-i-a-s-k-o-w-c-a gor. rozcz. kwas solny nie rozpuszcza ani śladu magnezyi, podczas gdy przy ogrzewaniu proszkowanego kamienia (albo pozostałości po działaniu kwasu solnego) rozcz. kwasem siarkowym przechodzi w rozczyn znaczniejsza ilość magnezyi. W tym wypadku z znalezionej ilości magnezyi obrachować można w przybliżeniu ilość miki magnezyowej, jeżeli ilość magnezyi pomnoży się przez 3·355.

4. Oznaczenie ilości kwarcu.

Według A. Müller'a najodpowiedniejszym środkiem do bezpośredniego oznaczenia ilości kwarcu znajdującego się w rolach lub w mięszaninie kamieni

jest wytrawianie ich w roztworze kwasu fosforowego przy pewnej oznaczonej temperaturze, przyczem wszystkie krzemiany zostają rozłożone, kwas krzemowy wydziela się w postaci galarety, kwarc zaś nie ulega zmianie, jeżeli tylko wytrawianie nie trwało za nadto długo a temperatura nie była za wysoka.

W tym celu używa się kwasu fosforowego o zawartości wapna a taki otrzymuje się przez podparowanie do 33–34% technicznego kwasu Oc.g. 1·13–1·18. Kwas który jest więcej podparowany, ma tę niedogodność, że ścina się krystalicznie i przed użyciem musi być ogrzewanym.

Do rozkwaszania używa się kamienia proszkowanego, nieszlamowanego. Do ilości krzemianów należy takie ilość wodnika kwasu fosforowego; 0·5–1·0 g substancyi wymaga 15–20 g kwasu. Jeżeli się używa mniejszej ilości kwasu, to masa zęstnieje za bardzo, skutkiem wydzielonego kwasu krzemowego. Mieszaninę ogrzewa się na platynowej szalce w odpowiednio urządzonym przyrządzie (kąpieli powietrznej itp.) aż do 190–200°C. i wytrawia w tej temperaturze wśród nieustannego mieszania szpatułką platynową przez 5–6 godzin. Oziębiony skop wygotowuje się kilka razy z wodą i z 1% Tuyem sodowym, ciecze zżyte zlewa z nad osadu, osad (kwarc) zbiera na sączku i wymywa kwasem, alkaliami, potem kwasem i wodą.

Jeżeli ciała badane obfitują w glinę i w żelazo, to do pierwszej porcyi Tuyu dobrze jest dodać małą ilość soli Seignette'a. Mętnemu przesączaniu się cieczy można zapobiedz przez wymycie Tuyu sodowego zawierającego kwas krzemowy, roztworem czystego węglanu sodowego, roztwór kwasowy wymywa się zaś roztworem węglo-

nu amonowego. Pozostały kwarc traci tylko nieznacznie na ciężarze przy powtórnem kilkogodzinnem wytrawianiu z kwasem fosforowym. Czystość jego bada się pod mikroskopem i przez zulatnianie się w przyrządzie kwasu fluorowego. W naturalnych rodzajach gruntów w ten sposób można oznaczyć ilość piasku kwarcowego; w tym wypadku jednak potrzeba koniecznie oddalić pierwej ciała organiczne (próchnicę) i użyć cokolwiek większej ilości kwasu fosforowego.

5. Oznaczenie węglanów.

Jeżeli kamień zawiera także węglany, to można je oddalić za pomocą kwasu octowego a podług okoliczności także za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego albo azotowego, przyczem inne składniki nie ulegają zupełnie zmianie. Ilość węglanów wykrywa się przez oznaczenie zasad zawartych w roztworze kwaśnym (w każdym przypadku wapna, magnezyi, tlenku żelazawego itd.) przyczem postępuje się ściśle według podanych (wskazówek) przy „gruncie" na str. ....-....

6. Oznaczenie połączeń siarki.

W razie obecności siarczków metali ilość siarki oznacza się albo przez stopienie 1 cz. ciała z 6 cz. bezwodnego węglanu sodowego i z 4 cz. czystej saletry, albo na mokrej drodze przez zmięszanie drobno sprosz. ciała z chloranem potasowym i dolewanie zgęs. kwasu solnego w małych ilościach.

Por. pod „grunt" str. ....

7. Oznaczenie tlenku żelazawego.

Tlenek żelazawy oznacza się najczęściej przez roztwarzanie miałko sproszkowanych kamieni za pomocą kwasu siarkowego w zatopionych rurkach szklannych;

kruszeniany (łatwo się rozkładające) najdrobniej sproszkowane ogrzewa się z czystym kwasem fluorowym i z mierne rozcieńczonym kwasem siarkowym w zalopionych rurkach szklannych z czeskiego szkła potasowego. Jak otrzymany rozczyn miareczkuje się nadmanganianem potasowym jak na str. . Aby otrzymać zatkiem dokładne wyniki przy oznaczonym sposobie rozkwaszania, poddaje się osobno badaniu równe ilości kwasu fluorowego i siarkowego samych przez się w takiej samej rurce szklannej, oznacza ilość nadmanganianu potasowego potrzebną do zabarwienia cieczy na różowo i odejmuje ją od ilości pierwszej, znalezionej dla rozkwaszonego kamienia.

Por. takie oznaczenia Alenku żelazowego w „gruncie" str. ....

8. Oznaczenie skłonności do wietrzenia.

Większa lub mniejsza skłonność kamieni do wietrzenia zależy częściowo już od zawartych w nich ilości protezerii siarkowych, Alenku żelazowego i węglanów. Im więcej ich się znajduje, tem kamienie w ogóle są skłonniejsze do wietrzenia, jakkolwiek skutkiem utlenienia siarki i Alenku żelazowego, jakkolwiek przez wymycie miejscami powstałych węglanów przez deszcz zawierający kwas węglowy wz. przez wodę gruntową.

Niektóre kamienie, jak D-o-l-o-r-y-t-y i A-r-g-i-l-i-t-y, nabędą można kwasem siarkowym co do ich szybszego lub powolniejszego rozpadania się z tem samem co do stopnia ich podatności do wietrzenia. W tym celu, podług F. Wessler'a, 100 g kamienia rozbitego na kawałki jak groch wielkie oblewa się 10 cc kwasu siarkowego rozcieńczonego równą ilością wody. Po kilku dniach rozpadają się kamienie na mniej lub więcej drobne cząstki

a przez badanie roztworu i pozostałych kamieni oznaczyć można ilość potasu itd. rozpuszczonej w kwasie siarkowym.

S-z-y-p-e-r d-a-c-h-o-w-y i p-o-d-o-b-n-e u-k-w-o-r-y będą się pod tym względem w celach technicznych w następujący sposób podany przez H. Fresenius'a:

Z kamienia tuptowego, do badania przeznaczonego wycina się pilnik kawałek prostokątny na 4 cm długi a na 3 cm szeroki, związuje się go na jednym końcu silnym sznurkiem i zawiesza w kolbie, w której się znajduje około 100 cc wody nasyconej kwasem siarkowym, kolbę zatyka szczelnie zatyczką kauczukową, która przytrzymuje zarazem sznurek na którym szyper wisi, skutkiem czego kawałek wisi w przestrzeni nad cieczą, tak aby dolna część jego wznosiła jeszcze na 3-4 cm ponad powierzchnię cieczy. Dobrze jest, kawałek innego, znanego z dobroci szypru zawiesić w innej podobnej cieczą napełnionej kolbie, aby porównywać sposób zachowania się szypru. Potem stawia się kolbę w miejsce spokojne, w umiarkowanej ciepłocie i w właściwych odstępach czasu obserwuje tupek (po 4-14 dniach, także po 4 tygodniach) jednak bez wyjmowania zatyczki. Stosownie do natury tupku przedstawia się pokryty kawałek po krótszym lub dłuższym czasie mniej lub więcej wilgotnym, miękkim, tamliwym, popękanym, porozpadanym i nieprzezroczystym.

Doświadczenie to nie daje jednak właściwej miary do oceny szyprów dachowych w razie, gdy te zawierają węglan wapniowy w mniej lub więcej porowatym stanie.

Według zdania Fred. Reverdin'a i Ch. de la Harpe'a nie byłe rozstrzyga-j-ą-c-e-m-i-c-z-n-e badanie Tuphów (prócz zawartości na węglan wapniowy i tlenek żelazowy), co oznaczenie p-o-r-o-w-a-t-o-ś-c-i w Tuphach wystawionych na rozmaite zmiany ciepłoty. W tym celu polecają oni następujący sposób:

a) P-o-r-o-w-a-t-o-ś-ć kawałków Tuphu, wystawionych na działanie kwasów. Kawałki Tuphu na 6 cm długie a na 2 cm szerokie, o brzegach starannie opiłowanych wytrawia się najpierw w 10% kwasie octowym. Ażeby się zaś kwas węglowy ulatniał a kwas octowy wchodził w bliższą styczność z kamieniem, wypompowuje się od czasu do czasu powietrze z naczynia, w którem się kamień wytrawia. Jak długo uwalnia się kwas węglowy, co niekiedy nawet kilka tygodni, tak długo należy powietrze z flaszki wypompowywać. Później wyjmuje się kawałki Tuphu z flaszki, omywa, suszy, waży i wkłada do grubej rurki, szerokiej na 3-5 cm a na 12 cm wysokiej, w której znajduje się difenyloamina (p. t. 54°, p. wrzenia 310° C.). Rurkę zatyka się korkiem kauczukowym i łączy z maszyną pneumatyczną. Rurkę ogrzewa się następnie olejnej przez 2 godziny przy 170° C., przyczem równocześnie wypompowuje się powietrze z rurki; później powoli sprowadza się ciśnienie do normalnej wysokości słupka rtęci, jeszcze przez 4-5 godzin ogrzewa do 150° C. Po upływie tego czasu rurkę wyjmuje się z łaźni olejnej, kawałki Tuphu obciera bibułą, studzi i lekko omywa (ta czynność trwa bardzo krótko, bo difenyloamina rozpuszcza się łatwo w eterze a w tym wypadku rozchodzi się tylko o oddalenie cieczy przylegającej

do powierzchni łupku, suszy nad kwasem siarkowym i waży ponownie.

Przyrost na wadze podaje ilość difenylaminy znajdującej się w porach; waha się on między 0·05–9·20 %.

Węglan wapniowy powoli ulega działaniu kwasu octowego, co jest dowodem, że otoczony jest masą zbitą.

b) O-p-ó-r przeciw n-a-g-ł-y-m z-m-i-a-n-o-m c-i-e-p-ł-o-t-y. Kawałki łupku na 2 cm szerokie a na 6 cm długie o dobrze spiłowanych brzegach napawa się bezpośrednio difenylaminą, wystawia na pół godziny na działanie ciepłoty 300° C. w żelaznych rurkach kutych, potem rurkę szybko oziębia przez pół godziny zimnym strumieniem wody. Jedne i te same kawałki łupku ogrzewa i oziębia się 24 razy z rzędu. Aby zaś ciepło jednostajnie się rozszerzało, przymocowuje się te kawałki szyfru na rurce szklannej, w której umieszczony jest ciepłomierz i wsuwa się je najpierwej do rurki szklannej a potem do rury żelaznej. ~~za pomocą rurki szklannej~~.

Rozmajte łupki napojone difenylaminą okazały następujący przyrost na wadze a mianowicie:

a) nieogrzewane łupki . . . . 0·02 – 1·15 %,
b) ogrzewane łupki . . . . 0·08 – 2·35 %.

Rozmajte stopnie z-w-i-e-t-r-z-e-n-i-a i produkta zwietrzenia k-r-y-s-t-a-l-i-c-z-n-y-c-h kamieni, jak również wszystkie rodzaje pagórków składających się z różnych warstw ziemi i masy z ich rozkrószenia powstałe tak dla celów gospodarsko-

chemicznych, jakoteż gdy rozchodzi się o objaśnienie o ile możności dokładne stopnia i rodzaju zwietrzenia, muszą być w zasadzie w ten sposób badane jak role tj. dostatecznie wielkie ilości miałkiego albo sproszkowanego ciała wytrawia się stopniowo w zimnym i w gorącym zgęsz. kwasie solnym, w zgęsz. kwasie siarkowym a pozostałość albo za pomocą kwasu fluorowego albo w inny jaki odpowiedni sposób przeprowadza się stan dostępny dla rozbioru chemicznego.

Margiel i wapienie.

Branie próbek z kamieniołomu albo z kopalni uskutecznia się w ten sposób, aby w próbce (około 2 kg) znajdowały się wszystkie pojedyńcze warstwy w jednakowej ilości.

Do wypalenia przydatny wapień powinien zawierać co najmniej 90% węglanu wapniowego. Jeżeli domieszki gliny itp. wynoszą 10 lub więcej %, to taki wapień nazywa się marglem.

Rozróżniamy margle tłuste i chude, podług tego czy zawierają mniej lub więcej nad 50% węglanu wapniowego, dalej rozróżniamy jeszcze margle gliniaste i margle piaszczyste, według tego, czy glina lub piasek w nich przeważa. Margle składają się przeważnie z węglanu wapniowego, węglanu magnowego, gliny, piasku, małych ilości kwasu krzemowego i tlenku żelazawego itd. — Barwa ich zależną jest od żelaza i ciał organicznych. Margle obfitujące w węglan magnowy zowią się

„m-a-r-g-l-a-m-i d-o-l-o-m-i-t-o-w-e-m-i"; odróżniają się one od margli wapnistych tem, że w stanie zimnym oblane kwasami nie wywięzują kwasu węglowego. Rozbiór ich ogranicza się do następujących oznaczeń:

1. Oznaczenie wody.

Całej ilości wody nie można oznaczyć przez wysuszanie przy 105° C. W tym więc celu odważoną ilość ciała ogrzewa się na łódeczce platynowej w rurce używanej do spalania ciał, przez wprowadzanie suchego strumienia powietrza, wypędza się wodę do rurki, napełnia się chlorkiem wapniowym, którą się przed i po doświadczeniu odważa.

2. Oznaczenie kwasu węglowego.

a) za pomocą wagi por. str. ....

b) przez oznaczenie objętości według metody Scheibler'a:

Przyrząd Scheibler'a jest zestawiony w następujący sposób: dwie rurki szklanne o średnicy 28 mm są prostopadle przymocowane do odpowiedniej deszczułki. Rurka po prawej stronie umieszczona o pojemności około 300 cc podzieloną jest na całe i na połówki cm. Obie rurki są z sobą od dołu połączone zapomocą rurki zakrzywionej. Rurka znajdująca się po lewej stronie, zatkaną jest tylko czopkiem z waty. Do dolnej części tej rurki wtopioną jest jeszcze rurka szklanna do góry zagięta która wężem kauczukowym połączona jest z dolną szyjką u góry zresztą otwartej flaszki. Wąż kauczukowy musi być tak długim, aby flaszkę wygodnie postawić można na półeczce przymoco-

wanej do wierzchołka deszczułki. Rurka szklanna podziałka opatrzona, wyciągnięta od góry w wązką rurkę na dół zagięta i kurkiem opatrzona, połączona jest poniżej kurka z rurką szklanną wrzecionowato rozszerzoną, która służy do zbierania kwasu węglowego, aby tenże nie został pochłonięty przez wodę znajdującą się w rurce podziałkę opatrzonej. Dolny koniec rurki wrzecionowato wydętej połączony jest za pomocą rurki kauczukowej z naczyniem do wywięzywania, tj. z pojedyńczą flaszką o szerokiej szyjce, do której szczelnie wchodzi zatyczka kauczukowa opatrzona rurką szklanną. W chwili używania przyrządu stawia się flaszkę z wodą na półeczce, otwiera kurek szklanny na prawo i wpuszcza wodę do obu rurek powyżej podziałki. Później kurek się zamyka, zestawia flaszkę na dół i przez ostrożne otwieranie kurka taką ilość wody wpuszcza, aby dolny menisk (zwierciadło) przypadał na 0 w rurce podziałkę opatrzonej.

Fig. II. Przyrząd do oznaczania kwasu węglowego podług Scheiblera.

Aby zaś w całym przyrządzie para wodna choć w przybliżeniu miała jednakową prężność, flaszkę do wywięzywania wypłukuje się przed doświadczeniem kilkakrotnie roztworem soli kuchennej. Później wlewa się do niej za pomocą pipety 20 cc kwasu solnego (1 cz. kwasu solnego, 3 cz. wody), wstawia do kwasu za pomocą prostych obcęgów, porcelanowy tygielek z 2-4 g ciała do badania przeznaczonego (stósownie do ilości zawartego w nim kwasu węglowego) i wciska się silnie zatyczkę kauczukową w szyjkę flaszki, stawiając się przytem flaszki rękami nie ogrzewać. Później zamyka się kurek szklanny i odpuszcza się przez otwarcie za-

ciskacza około 20 cc wody, ponieważ w pierwszej chwili, skutkiem silnego wywięzywania się kwasu węglowego woda z lewej rury mogłaby być wyrzuconą. W skutek tego poziom wody w rurce prawej cokolwiek się obniży, po pewnej chwili ustawi się jednak stale na pewnym punkcie. W przeciwnym razie przyrząd nie jest szczelnie zestawionym. Poczem lewą ręką chwyta się za zastawkę, w prawą rękę bierze się flaszkę za szyjkę (: aby ogrzewania uniknąć :) flaszkę przechyla, aby tygielek przewrócić i porusza się nią kilka razy w około. Podczas wywięzywania się kwasu węglowego upuszcza się zawsze przez otwieranie zastawki tyle wody o ile poziom jej w rurce prawej opadnie. Flaszką się wstrząsa tak długo, dopóki poziom w rurce prawej się nie ustali, przyrząd pozostawia w spokoju przez 10 minut, wstrząsa flaszkę jeszcze raz, ustawia wodę w obu rurkach do jednakowego poziomu i odczytuje liczbę wywiązanych sześć. centimetrów kwasu węglowego. Przy uwzględnieniu ciepłoty i stanu barometru obrachowuje się ciężar kwasu węglowego albo jemu odpowiedniej ilości węglanu wapniowego, według tabel przez Finkener'a obrachowanych, w których ciężar sześć. centimetra kwasu węglowego, podanym jest w tysiącznych częściach miligrama (por. przy końcu tablice I. i XVI). W tej liczbie wrachowanym jest zarazem błąd, jaki powstaje skutkiem tego, że odmierzany kwas zawiera pewną ilość wilgoci i że pewna ilość kwasu węglowego pochłoniętą bywa przez kwas solny znajdujący się w flaszce.

3. Oznaczenie organicznych ciał.

a) Przybliżoną ilość otrzymuje się pośrednio przez długotrwałe żarzenie, jeżeli od ogólnej straty żarzenia odejmie się znalezioną ilość wody i kwasu węglowego;

b) bezpośrednio, w razie obecności ciał próchnicowatych jak przy gruncie str....

4. Oznaczenie połączeń siarki; jak przy gruncie str. ... .

5. Oznaczenie tlenku żelazawego; jak przy gruncie str. .... .

6. Z-u-p-e-ł-n-y r-o-z-b-i-ó-r.

a. Wyciąg przysposobiony z kwasem solnym: 10 substancyi wyparowywa się do suchości z kwasem solnym, ługuje wodą zawierającą kwas solny i rozcieńcza do 500 cc. W 25 cc roztworu oznacza się:

α) tlenek żelazawy i glin, po utlenieniu chloranem potasowym, przez strącenie amoniakiem aż do wystąpienia słabego oddziaływania alkalicznego i potem przez szybkie odsączenie osadu. Jeżeli każde z tych ciał oznacza się osobno, to 100 cc cieczy strąca się w ten sam sposób, osad rozpuszcza na sączku, w rozcieńczonym kwasie siarkowym, redukuje cynkiem w kolbie opatrzonej wentylem Bunsen'a i miareczkuje kameleonem jak przy gruncie str. ... . W razie obecności większych ilości tlenku żelazowego i glinu, strąca się je (jak przy gruncie str. ...) octanem sodowym.

β) Wapno i magnezyę strąca się zazwyczaj w przesączu pozostałym po strąceniu żelaza i glinu, za pomocą szczawianu amonowego wz. fosforanu sodowego.

γ) Kwas fosforowy: margiel i wapienie zawierają tylko w szczególnych wypadkach uwagi godne ilości kwasu fosforowego. Jeżeli zachodzi potrzeba oznaczania kwasu fosforowego, to do 200 cc lub do większej ilości przesączu dolewa się amoniaku, potem ciecz zakwasza kwasem azotowym i strąca kwas fosforowy molybdenianem amonowym; por. przy „nawozie".

δ) kwas siarkowy i alkalia jak przy gruncie str. .... .

b) Roztwarzanie kwasem siarkowym:

Nierozpuszczoną w kwasie solnym i wymytą pozostałość wygotowuje się najpier-

~~pie~~wej w rozczynie węglanu sodowego i z małą ilością wodnika sodowego, w celu oznaczenia kwasu krzemowego rozpuszczonego przez kwas solny; wymytą pozostałość, jeszcze wilgotną ogrzewa się dwa razy w szalce platynowej z kwasem siarkowym aż do wywięzywania się dymów kwasu siarkowego a w roztworzonej masie oznacza się pojedyńcze składniki (kwas krzemowy, glin, piasek, wapno i alkalia, według sposobu podanego przy gruncie na str. ....).

c) Jeżeli z rozbioru wypada, aby oznaczyć krzemiany zawarte w piasku, to uskutecznia się to dokładnie według sposobu podanego przy gruncie na str. ....

O-c-e-n-i-e-n-i-e m-a-r-g-l-i i w-a-p-i-e-n-i. Do gospodarskiego użytku tj. do nawożenia wypala się najczystsze wapienie tz. tylko takie gatunki, które składają się z węglanu wapniowego i z węglanu magnowego. Wapienie zawierające glinę i piasek wypalają się albo zbyt trudno, albo wydają hydrauliczne wapna, które w gruncie zbijają się łatwo w twarde grudy w rodzaju cementu.

Co do rozstrzygnięcia pytania, czy i kiedy wapienie wz. margle nadają się do fabrykacyi cementu, porównać należy niżej przy „cementach romańskich."

O dobroci m-a-r-g-l-ó-w, oprócz ilości węglanów (wapna i magnezyi) rozstrzyga także stopień ich zdolności do z-w-i-e-t-r-z-a-n-i-a tz. szybkość rozpadania się ich na delikatny proszek; bo im są mielszemi, tem przy równej ilości szybciej i lepiej działają. W celu zbadania zdolności zwietrzenia pozostawia się kamienie marglowe przez pewien przeciąg czasu, najlepiej w zimie (aby je poddać działaniu mrozu) na wolnem powietrzu i obserwuje czy w tych warunkach rozpadają się na drobniejsze cząstki a potem na miałki proszek. Co do „rozbioru przez szlamowanie" por. przy „gruncie" str. .

Pewna ilość t-l-e-n-k-u ż-e-l-a-z-a-w-e-g-o przyspiesza rozpadanie, większe ilości jego są znowu z drugiej strony szkodliwe, ma on jednak dobrze wpływać na rozsypistość ziemniaków.

Stroncyanit.

W niektórych okolicach Niemiec, szczególniej w Westfalii trafiają się margle i wapienie poprzerzynane stroncyanitem, który w nowszych czasach używanym jest w przemyśle cukrowniczym. Tego rodzaju kamienie bada się w następujący sposób:

1. Sposób tak zwany niemiecki:

1 g stroncyanitu rozpuszcza się w nadmiarze rozc. kwasu solnego, roztwór ogrzewa i silnie gotuje co najmniej przez 10 minut. Po przestygnięciu utlenia się roztwór małą ilością chloranu potasowego, strąca nadmiarem amoniaku wolnego od węglanu (jako ukaziciela, użyć można kilku kropel roztworu kwasu rozolowego), ogrzewa ciecz do wrzenia, aż osad stanie się kłaczkowatym, potem szybko przesącza i osad wymywa gorącą wodą aż do zniknięcia oddziaływania chlorowego. Osad spala się, waży i po odciągnięciu popiołu sączka wstawia do rachunku jako „t-l-e-n-k-i." Osad składa się z małej ilości tlenku żelazowego, glinu i piasku.

Poczem przesącz strąca się amoniakiem i węglanem amonowym, osad = $SrCO_3 + CaCO_3$ odsącza się po odstaniu i wymywa wrzącą wodą, aż do zniknięcia oddziaływania chlorowego. Poczem po nakryciu sączka rozpuszcza się osad w rozcieńczonym kwasie azotowym, sączek omywa gorącą wodą aż do zniknięcia oddziaływania kwaśnego i roztwór i wodę do omywania użytą podparowywa na łaźni wodnej do suchości. Parowniczkę wysusza się przy 100°C. i po oziębieniu ługuje mięszaniną eteru i wyskoku (równe cz. eteru i bezwodn.

wyskoku). Aby ułatwić zupełne rozpuszczenie się azotanu wapniowego, należy dokładnie ro-
gnieść kryształy azotanu strątowego. Masę zebraną na sączku wymywa się tą samą
mięszaniną eteru i wyskoku tak długo, dopóki przesącz z rozcieńczonym kwasem siarkowym
nie utworzy osadu nawet po dłuższym czasie, wreszcie wysusza w suszarni przy 100° C.
i waży kryształy wraz z popiołem osobno spalonego sączka.

(Kryształy można również zebrać na poprzednio wysuszonym i odważonym sączku.
Znaleziona ilość azotanu strontowego $Sr(NO_3)_2$ pomnożona przez 0·697 podaje ilość w-ę-
g-l-a-n-u s-t-r-o-n-t-o-w-e-g-o. W celu oznaczenia węglanu wapniowego ogrzewa się le-
ko przesącz na łaźni wodnej dla wypędzenia eteru, strąca wapno rozcieńczonym kwasem
siarkowym, sączy, wymywa alkoholem i wreszcie wyżarza. Znaleziona ilość siarkanu
wapniowego pomnożona przez 0·7326 podaje ilość w-ę-g-l-a-n-u w-a-p-n-i-o-w-e-g-o.

2. Sposób tz. francuzki.

2 g sproszkowanej próbki wyparowywa się do suchości z małym nadmiarem
kwasu solnego, osad rozpuszcza się w wodzie zawierającej 10 g octanu sodowego, ciecz go-
tuje przez czas dłuższy, osad (tlenek żelazowy i glin) odsącza i dobrze wymywa gorącą
wodą.

Czysty przesącz gotuje się powoli przez ½–¾ godziny w parownicy porcelanowej
z 400 cc roztworu siarkanu amonowego który zawiera 250 g stałego siarkanu amonowe-
go na 1 l (tak więc na 1 g ciała przypada 50 g siarkanu amonowego), poczem odstawia się
na 12 godzin, odsącza i wymywa powyższym roztworem siarkanu amonowego. (Około
0·5 l wystarcza do wymycia.) Sączek suszy się, zwilża kwasem siarkowym, żarzy i od-
waża. Znaleziona ilość siarkanu strontowego $SrSO_4$ pomnożona przez 0·8038 podaje

ilości węglanu sodowego Na_2CO_3. Nader ważnem jest przekonać się o czystości siarczanu amonowego, ponieważ otrzymane wyniki mogłyby być w przeciwnym razie bardzo niepewne.

Gliny.

Glina jest ciałem powstałem przez zwietrzenie feldszpatu. W ścisłem znaczeniu tego słowa, pod nazwę gliny rozumie się bezpostaciowy, wodę zawierający krzemian glinowy, w szerszem zaś znaczeniu wodę zawierający podwójny krzemian, składający się z krzemianu glinowego i krzemianów ziem alkalicznych i alkaliów, żelaza i bardzo miałkiego piasku.

Co do sposobu brania próbek i rozbioru przez składowanie por. przy „gruntach mineralnych."

Celem badania chemicznego jest oznaczenie ilości ~~gruntu~~ glinu i z nim połączonego kwasu krzemowego, dalej ilości domięszanego piasku, węglanu wapniowego i magnezyi, tlenku żelazowego i żelazowego, kwasu siarkowego w niektórych wypadkach fosforu i chloru.

W celu oznaczenia:

1. wody, ogrzewa się dwugramową ilość gliny przy 120° C. aż do stałego ciężaru.
2. kwasu węglowego postępuje się jak przy gruncie: str. .
3. tlenku żelazowego postępuje się jak przy gruncie: str. .
4. zupełnego chemicznego składu:

a) Przysposabia się wyciąg z kwasem solnym.

5 albo 10 g próbki wyparowuje się z kwasem solnym do sucha, osad traktuje wodą zawierającą kwas solny, sączy do kolby na 500 cc i wymywa.

Wyciąg zrobiony za pomocą HCl bada się na pojedyncze składniki według sposobów podanych przy analizie. Nierozpuszczona pozostałość gotuje się z węglanem sodowym i z małą ilością wodnika sodowego, odsącza i wymywa; przesącz podparowuje się do sucha z nadmiarem kwasu solnego i w osadzie oznacza kwas krzemowy, wydzielony przez kwas solny.

b) Rozkład kwasem siarkowym:

Pozostałość po traktowaniu kwasem solnym i po wygotowaniu z Na_2CO_3 i $NaOH$ wymywa się dokładnie wodą i masę jeszcze wilgotną wraz z sączkiem podparowuje dwa razy prawie do sucha z kwasem siarkowym na parownicy platynowej umieszczonej na azbestowej płytce, albo, co nawet dokładniej, rozkłada w zalutowanej rurce szklanej według sposobu podanego na str. .... Rozłożonej masy używa się jak przy gruncie str. Do oznaczania z piasku rozłożonego kwasu krzemowego i pojedynczych nasad.

c) Jeżeli rozbiór wymaga oznaczenia także krzemionki w piasku nierozłożonych, to postępuje się ściśle według metody podanej przy gruncie na str. ....

5. P-o-d-s-t-a-w-y d-o o-c-e-n-i-a-n-i-a.

W przyrodzie znajdujące się warstwy gliny, powstałe przez zwietrzenie kamieni będących krzemianami, wyróżniają się bardzo między sobą składem

chemicznym, własnościami fizycznemi i wreszcie sposobem ich zużytkowania.

Różnorodne własności glin i gliniastych pokładów zależą w ogólności:

1. od rodzaju kamienia, przez którego zwietrzenie powstała glina;
2. od starości pokładu;
3. od miejsca pokładu i panujących dawniej i obecnie stosunków klimatycznych;
4. od naniesionych obcych składników, szczególniej ciał organicznych, powodujących swą obecnością przechodzenie żelaza w siarkan żelazawy, który skutkiem procesu wyługowywania został z gruntu wymytym.

Stósownie do zastósowania podzielić można gliny na następujące klasy:

1. Kaolin czyli glinka (ziemia) porcelanowa;
2. plastyczne gliny:
   a) glinka na fajki,
   b) glinka ogniotrwała,
   c) glinka garncarska;
3. glina na cegły.

1. Kaolin czyli glinka porcelanowa.

Znachodzi się przeważnie w górach pierwotnych; pominąwszy małe zanieczyszczenia, jest połączeniem kwasu krzemowego z glinem i chemicznie połączoną wodą; według Forchhammer'a składa się z

kwasu krzemowego 47·03%

glinu (tlenku) . . . 39·23%
wody . . . . 13·74%

2. Gliny plastyczne.

uważać należy za kaoliny zawierające zmienne ilości wodnika żelazowego, wodnika manganezowego, węglanu wapniowego, węglanu magnowego i ciał organicznych. Gliny o tyle łatwiej się topią, o ile więcej zawierają domieszek obcych, szczególniej wapna, magnezyi i alkaliów. Tlenek żelazowy w mniejszym stopniu wpływa na ogniotrwałość glin. O-g-n-i-o-t-r-w-a-ł-e g-l-i-n-y używane do wyrabiania mufl, retort, tyglów, i do wylepiania pieców nie powinny zawierać więcej nad 5–10% obcych domieszek; o ile więcej topników (wapna, magnezyi, alkaliów) ponad 4% glina zawiera, o tyle mniejszym jest stopień jej ogniotrwałości.

Ocenianie pyrometrycznej wartości gliny ogniotrwałej na podstawie rozbioru chemicznego polega w ogóle na dwóch stosunkach a mianowicie:

1. na stosunku glinu do topników,
2. na stosunku glinu do kwasu krzemowego.

Im więcej glina zawiera glinu na 1 cz. topników, o tyle trudniej jest topliwą, tak z drugiej strony topliwość gliny wzrasta w obec większych ilości kwasu krzemowego.

Jeżeli przy dwóch lub przy kilku glinach zwiększa lub zmniejsza się jeden lub drugi stosunek, to według C. Bischof'a można prostym rachunkiem ozna

czyć pyrometryczną wartość – wyrażoną w ściśle oznaczonych liczbach – przez podzielenie ilorazu tlenu (otrzymanego przez podzielenie glinu przez krzem) przez iloraz tlenu (otrzymany przez podzielenie kopnika przez glin).

W celu przedstawienia sposobu obrachowania posłużyć mogą następujące przykłady:

I. Glina z Wellesweiler.

			Sto.
glinu	35·19		16·3990
krzemu z. potasu	38·05		
„ jako piasku	11·50		26·4270
magnezyi	0·31	0·124	
wapna	0·45	0·129	
tlenku żelazowego (jako żelazowego) .	0·31	0·062	= 0·507 = 1·5210
alkaliów (jako potasu)	1·13	0·192	
utrata przez żarzenie . . .	13·70		

Formuła: $10{\cdot}78\,(Al_2O_3 + 1{\cdot}61\,SiO_3) + RO$ czyli na

1) 10·78 glinu przypada 1 cz. kopnika,

2) 1 cz. glinu przypada na 1·61 krzemu, daje iloraz

$$\frac{10{\cdot}78}{1{\cdot}61} = 6{\cdot}70$$

3) 17·36 krzemu przypada na 1 cz. kopnika.

II. Glina z Düsseldorf:

			Sten.
glinu	25·13 =		= 11·7110
krzemu ch. połącz.	29·35	= 58·60 =	= 31·2530
„ jako piasku	29·25		
magnezyi	1·49	=	= 4·3860
wapna	0·50		
tlenku żelazowego	2·17		
alkaliów	1·70		
utrata przez żarzenie	10·90.		

Formułka $2 \cdot 67 (Al_2O_3 + 2 \cdot 67 SiO_2) + RO$ czyli przypuszcza

1) 2·67 glinu na 1 cz. kopnika

2) 1 cz. glinu na 2·67 krzemu; to daje iloraz $\frac{2 \cdot 67}{2 \cdot 67} = 1$,

3) 7·13 krzemu na 1 cz. kopnika

Wraz z wielkością ilorazu wzrasta twardość plastyczność gliny i w rzeczywistości pierwszą glinę (z Wellesweiler) policzyć prawie można do pierwszej klasy, podczas gdy drugą do najniższej klasy (do VII klasy).

Wyjątki od tej reguły objaśnić można chemicznymi przyczynami okolicznościami, których też nie należy przeceniać, lecz wystawić w właściwem świetle. Obrachowany iloraz podaje nietylko miarę, lecz przedstawia zarazem właściwe kryterium co do dokładności razem zebranych obserwacyi, przez to więc otrzymujemy

poprawny albo cokolwiek zmodyfikowany obraz.

Ponieważ trudnotopliwość gliny zależną jest od stosunku substancyi glinowej do topników, stopień więc ogniotrwałości daje się w przybliżeniu ocenić przez dodanie czystego kwasu krzemowego i glinu do badanego materyału, który po najdokładniejszem zmięszaniu z ciałami badanemi rozwałkuwuje się na cieńkie płytki, dobrze wysusza i poddaje na działanie bardzo wysokiej ciepłoty.

Najodpowiedniejszym dodatkiem jest mięszanina równych ilości na pył zmielonego kryształu górnego i bezwzględnie czystego glinu, otrzymanego przez stracenie ałunu amonowego amoniakiem i przez dokładne wymycie osadu. W celu zbadania wyżarza się rozmaite gatunki próbek 5, 10, 15, 20% mięszaniny glinu i kwasu krzemowego i obserwuje po wyżarzeniu, które próbki nie uległy stopieniu.

Do ocenienia ogniotrwałych glin mogą jeszcze posłużyć następujące rozbiory:

	Glina z Mühlheim	z Obersuhl
zawiera kwasu krzemowego . .	35·35%	64·10%
glinu . . .	35·36 „	26·26 „
wapna . . .	0·16 „	0·75 „
magnezyi . .	0·07 „	1·42 „
tlenku żelazowego . .	2·69 „	4·36 „
potasu . .	1·24 „	1·26 „
sody . .	—	1·42 „
wody . .	11·72 „	0·53 „

G-l-i-n-y g-a-r-n-c-a-r-s-k-i-e zawierają znaczniejsze ilości tlenku żelazowego i węglanu wapniowego i składają się mniej więcej z 57-61% kwasu krzemowego, 24-37% gliny, 4-7·5% tlenku żelazowego, 0·5-2·5% wapna i z piasku którego ilość np. w glinie z Bolesławia (Bunzlau) dochodzi do 30%.

Takie gliny nie kopią się przy średnio wysokiej cieplności, zamieniają się jednak na szkliste szlaki przy bardzo wysoko podniesionej cieplności.

Gliny garncarskie znaleźć można we wszystkich osadowych formacyach aż do dyluwialnej, szczególniej zaś obfitują w nie formacya krédowa i grupy trzeciorzędnej formacyi.

Skład glin garncarskich

	z Bolesławia	z Laubersheim.
kwasu krzemowego	32·51	49·00
gliny	21·60	33·09
wapna	0·34	2·00
magnezyi	0·74	0·20
tlenku żelazowego	5·69	7·10
potasu	7·50	—
wody	6·39	13·56
piasku	30·51	—

3. Glina ceglarska.

Glina ceglarska używana do wyrobu cegieł, rurek bardzo różnie nazywana,

zawiera różne pod względem stosunku ilości gliny, piasku i tlenku żelazawego, a prócz tego zazwyczaj jeszcze wapno, magnezyę, alkalia i ciała bitumiczne.

Glina zawierać może od 40-80% i 20-60% piasku i w pierwszym wypadku zowie się tłustą, w drugim zaś chudą.

Część kwasu krzemowego jest połączoną chemicznie z substancyą glinową, podczas gdy reszta jako skrzepły kwas krzemowy jest z nią najdokładniej zmięszana i może być rozpuszczoną przez gotowanie z ługiem potasowym. Mąkę kwarcową, miałki i grubszy piasek można przez szlamowanie oddzielić od krzemianu glinowego.

Tlenek żelazowy, równie jak i wodnik żelazowy są w pewnej części chemicznie połączone z kwasem krzemowym, reszta zaś jest tylko mechanicznie domięszaną.

Tlenek żelazowy barwi glinę ceglarską przy wapaleniu na czerwono, jeżeli ilość jego przekracza 4%.

Wogólności można powiedzieć że: glina ceglarska obfitująca w glinę a zawierająca tylko małe ilości żelaza wypala się na biało; glina ceglarska zawierająca średnie ilości żelaza, wypala się na brunatno-żółto; glina ceglarska zawierająca małą ilość gliny a dużo żelaza i wapna, wypala się w niższej ciepłocie na czerwono, przy wyższej zaś na żółto w skutek utworzenia się krzemianu wapniu i żelaza. Żelazo zawarte w glinie ceglarskiej powoduje rozlewanie się przy wypalaniu i tem samem zmusza do wypalania przy niższej ciepłocie.

Podczas gdy wielka ilość wapna, mianowicie w zbitych grudkach, jest szkodliwą przy paleniu cegły, ponieważ wapno podczas palenia przechodzi w tlenek wapniowy

który potem skutkiem przemiany na wodnik i węglan wapniowy powoduje rozpadanie się cegieł, to ilość węglanu wapniowego wynosząca od 10-15%, najstaranniej w całej masie gliny rozdzielona zapobiega podczas wypalania pękaniu i rozpadaniu się cegieł.

Jeżeli glina zawiera magnezyę a do wypalania używa się węgla kamiennego zawierającego dużo siarki, to tworzy się siarkan magnowy, który później wietrzeje i niszczy powierzchnią cegieł. Na świeżych murach wykwitająca biała powłoka jest w praktyce błędnie „saletrą" nazywana.

W razie obecności sody lub potasu w podobny sposób mogą się tworzyć siarkan sodowy lub potasowy, które skutkiem wietrzenia równie szkodliwie działają.

Ciała bitumiczne, nadające często ciemną barwę surowemu materyałowi, rozkładają się zupełnie podczas wypalania. Na wypalonych cegłach często trafiające się szare albo zielone naleciałości, powstają skutkiem obecności wanadynu.

G-y-p-s który znachodzi się niekiedy w glinie ceglarskiej, jest wtenczas zupełnie bez wpływu, jeżeli cegły wypala się tak silnie, że kwas siarkowy zostaje wydalonym. Przez słabe wypalenie traci gips tylko wodę i niszczy cegły przez przybranie napowrót utraconej wody krystalicznej.

Siarczek żelaza, trafiający się często w glinie ceglarskiej, utlenia się w słabo czerwonym żarze, na siarkan żelazowy, który jako taki przez później wykrystalizowywanie sprawia, że cegła staje się kruchą. Przy wyższej ciepłocie następuje rozkład tej soli, kwas siarkowy się zulatnia a pozostaje tlenek żelazowy.

Przy ocenianiu wartości gliny ceglarskiej do pewnych celów przez chemicznego rozbioru polecić mogę, aby większą próbkę gliny praktycznie wartość przez wypalenie jej w innej cegielni dostarczającej dobrego towaru.

Wielu porównywania podaję pierwsze skład chemiczny trzech glin ceglarskich, nadających się szczególnie do wyrobu cegieł:

piasku	61·26%	54·40%	50·76%
kwasu krzemowego	15·08 „	21·04 „	14·86 „
gliny	10·58 „	10·96 „	10·78 „
tlenku żelazowego	2·56 „	3·54 „	2·54 „
węglanu wapniowego	ślad	0·54 „	8·34 „
magnezyi	0·05%	0·12 „	0·12 „
alkaliów	ślad	ślad	ślad
strata przy żarzeniu	3·58 „	3·48 „	5·20 „
wody	6·89 „	5·90 „	7·37 „

Wapno, cement.

Wapno palone.

W naturze (znajdujące się) ~~przychodzące~~ kamienie nawierzające co najmniej 90% $CaCO_3$ można po wypaleniu zużytkować jako wapno murarskie (naprawcze.)

Bogate w wapień dobre wypalone wapno nawierzające niewielkie ilości ob-

cych domieszek gasi się po polaniu wodą na pulchną mączkę albo delikatną gęstwę i to szybciej od tz. chudego wapna, które rozpada się tylko na grubo ziarnisty proszek albo też na grudkowatą gęstwę.

Gęstwa wapienna z piaskiem albo z żwirem zmięszana, daje zaprawę powietrzną, posiadającą własność tworzenia po pewnym czasie skutkiem utraty wody i przyjęcia kwasu węglowego zbitej masy, która dopiero po wielu latach dochodzi do wielkiej twardości. Chemiczny rozbiór wapna palonego i zaprawy uskutecznia się w ogóle podług metod podanych przy rozbiorze gruntu i wapienia oznacza całą ilość wapna, tlenku wapniowego wz. wodnika wapniowego, kwasu węglowego, wodnikowego kwasu węglowego, piasku, glinu i wody.

1. Oznaczenie wody.

Zwykłe wysuszenie przy 105°C. nie wystarcza do wydalenia chemicznie połączonej wody wodnikowej; wapna zaś wyżarzać nie można, gdyż przytem mógłby się zulotnić i kwas węglowy.

Wodę oznacza się więc najlepiej w ten sposób, że 1-2 g substancyi wyżarza się w łódeczce platynowej w rurze do spalania używanej przy przeprowadzeniu przez nią suchego powietrza, zulatniającą się wodę zbiera się do poprzednio odważonej rurki zawierającej chlorek wapniowy (przez którą jeszcze poprzednio przeprowadza się suchy kwas węglowy) i rurkę odważa po raz drugi; przyrost na ciężarze podaje ilość wody zawartej w wapnie.

2. Oznaczenie kwasu węglowego.

Kwas węglowy oznacza się w 2-5 g ciała albo przez stratę na ciężarze, albo przez ~~chwytanie~~ zbieranie kwasu w ługu potasowym; por. str. ... . Dobrze wypalone wapno może zawierać tylko ślady lub najwyżej 1% kwasu węglowego.

3. Całkowity rozbiór.

10 g palonego sproszkowanego wapna rozpuszcza się w kwasie solnym w obszernej szalce porcelanowej przykrytej szkiełkiem zegarkowem, podparowywa na łaźni wodnej do suchości, przez pewien czas ogrzewa na łaźni powietrznej albo w suszarni (: do zupełnego oddzielenia kwasu krzemowego :), osad rozpuszcza w wodzie zakwaszonej kwasem solnym, ciecz przesącza, sączek wymywa a przesącz rozcieńcza do 500 cc.

a) K-w-a-s k-r-z-e-m-o-w-y i p-i-a-s-e-k. Nierozpuszczoną, dobrze wymytą pozostałość znajdującą się na sączku, suszy się, żarzy i odważa jako piasek + kwas krzemowy; poczem wsypuje się ją na porcelanową szalkę, gotuje przez dłuższy czas z dostateczną ilością słabego roztworu węglanu sodowego i z małą ilością wodnika sodowego, ciecz przesącza, dokładnie wymywa, osad suszy, żarzy i ponownie odważa; ciężar osadu równa się zawartemu piaskowi, różnica jaka zachodzi pomiędzy jednym a drugim ciężarem podaje ilość wodnikowego kwasu krzemowego.

b) G-l-i-n (wz. tlenek żelazowy), w-a-p-n-o i m-a-g-n-e-z-y-a. 25 albo nawet 50 cc roztworu kwaśnego ogrzewa się, dolewa amoniaku, aż do wystąpienia oddziaływania alkalicznego, zagotowuje i szybko przesącza. Odważony osad podaje ilość g-l-i-

n-u i t-l-e-n-k-u ż-e-l-a-z-o-w-e-g-o. Gdy tlenek żelazowy potrzeba osobno oznaczyć, to w 100 albo 200 cc roztworu kwaśnego strąca się go amoniakiem, osad rozpuszcza w kwasie siarkowym, redukuje chem. czystym cynkiem i miareczkuje kameleonem; por. str. ... W pozostałym przesączu strąca się w-a-p-n-o szczawianem amonowym a w cieczy odsączonej od szczawianu wapniowego m-a-g-n-e-z-y-ę fosforanem sodowym itd.

c) K-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y i a-l-k-a-l-i-a. 200-300 cc powyższego roztworu strąca się w czasie wrzenia chlorkiem barowym, odstawia na parę godzin w ciepłe miejsce, odsącza wydzielony siarkan barowy, osad odważa a do przesączu zimnego dolewa amoniaku i węglanu amonowego, ciecz przesącza i w dalszym ciągu w celu oznaczenia alkaliów postępuje jak wskazałem na str. ... .

4. Szybkie oznaczenie jakości.

W celu szybkiego przekonania się o dobroci palonego wapna, 100 g wapna gasi się całkowicie małą ilością wody w półlitrowej kolbie, poczem wśród kłócenia dolewa wody po znak. Po skłóceniu mięszaniny, odciąga się za pomocą pipety 100 cc i w litrowej kolbie rozcieńcza wodą po znak. 25 cc tak otrzymanego mléka wapiennego miareczkuje się normalnym kwasem solnym (przyczem fenolftaleiny używa się jako ukaziciela i dolewa kwasu aż do chwili kiedy zniknie zabarwienie różowe.) 1 cc HCl = 0·028 g CaO w 25 cc cieczy. Podług tego sposobu oznaczać można także w mleku wapiennem wodnik wapniowy.

Wapno nabiera własności hydraulicznych, jeżeli zawiera więcej niż 2% wo-

dnikowego kwasu krzemowego.

Wapna hydrauliczne czyli wapna wodne tj. zawierające wodnikowy kwas krzemowy są o tyle mniej zdatne do n-a-w-o-ż-e-n-i-a, o ile więcej zawierają wodnikowego kwasu krzemowego, ponieważ zbijają się łatwo w gruncie na twarde cementowate bryły. Do nawożenia nadają się najlepiej tz. „białe czyli tłuste wapna" które zawierają 99·5–98·0% CaO.

Cement czyli wapno wodne.

Pod cementem rozumie się w ogólności zaprawę wapienną, posiadającą własność twardnienia pod wodą po zarobieniu jej z wodą na gęstwę. Zawiera ona pewną ilość odsetek kwasu krzemowego połączonego z wapnem i z glinem w stanie dającym się łatwo roztworzyć przez kwas solny.

Jakkolwiek przyczyna twardnienia nie jest jeszcze wyjaśnioną, to przypuszcza się jednak, że proces odbywa się przez połączenie się wody i wolnego kwasu krzemowego z zasadami na zasadowe połączenia.

Poszczególne zaprawy wodne można podzielić na:

1. Cementy puccolańskie czyli dodatki hydrauliczne,
2. cementy romańskie,
3. cementy portlandzkie,
4. cementy mięszane.

Ponieważ te cztery rodzaje cementu są zupełnie odmiennemi ~~są całkiem oddzielnemi~~ przetworami i ponie-

każdy z nich powinien posiadać inne własności)
waż ~~się od każdego z nich czego innego wymaga~~, zatem w dalszym ciągu ~~będą osobno~~ ~~scharakteryzowane~~ podaję właściwe im charakterystyczne cechy).

1. Cementy puccolańskie.

Są to produkta otrzymywane przez pojedyńcze zmięszanie sproszkowanego wodnika wapniowego z naturalnemi albo z sztucznemi, bardzo miałko sproszkowanemi dodatkami hydraulicznemi tj. z takiemi krzemianami, które zawierają kwas krzemowy w formie łatwej do roztworzenia przez kwas solny.

Z dodatków w Niemczech otrzymywanych na wzmiankę szczególniej zasługuje tuf wykopywany w okolicy Eifel, który ~~jest na kamień porowaty lecz zbity~~ ~~z~~ z rozpylonego wulkanicznego popiołu (przez ściskanie i skutkiem pochłonięcia wody jest) (na kamień zbity, lecz) sprasowany, ~~skutkiem ciśnienia i~~ porowaty ~~pochłonięcia wody~~. Tuf niebieski z Eifel jest szczególniej poszukiwanym do wyrobu puccolańskiego cementu.

Do sztucznych dodatków jakich używają do wyrobu cementu puccolańskiego należą (od lat kilku) żużle z pieców wysokich zawierające 50-60% kwasu krzemowego i 15-20% glinu, które, podobnie jak tuf, zostają w handel wprowadzone, dopiero po sproszkowaniu i po dokładnem zmięszaniu z wodnikiem wapniowym; dalej, mielone cegły, palony łupek ałunowy i popiół z węgli brunatnych i czarnych; przeważnie wszystkie te odpadki, które zawierają kwaśne krzemiany ale kwas krzemowy w formie rozpuszczalnej, skłonnej do tworzenia związków chemicznych.

Rozbiór cementów puccolańskich ma na celu nietylko oznaczenie wa

pna (: por. powyżej przy palonem wapnie :), lecz i także natury dodatku. Żużle z wysokich pieców rozpoznaje się — przy polaniu kwasem solnym — po silnej woni siarkowodoru, jakoteż po równocześnie wydzielającej się siarce.

Popiół z węgli czarnych lub brunatnych odznacza się tem, że zawiera wielką ilość alkaliów; mielone cegły poddane na działanie kwasu solnego pozostawiają stosunkowo wiele części nierozpuszczonych itd.

2. Cementy romańskie.

Cementy romańskie otrzymuje się przez wypalenie glinę margli zawierających ~~glinę~~ w ciepłocie nieprzekraczającej granicy topliwości i przez zmielenie wypalonego kamienia na mączkę.

Dobroć romańskiego cementu otrzymanego przez wypalenie margli za~~wierających glinę~~ leży od właściwego stosunku gliny do wapna zawartego w kamieniach. Margle które na 100 cz. węglanu wapniowego zawierają 20–25 cz. gliny (tj. części nierozpuszczalnych w kwasie solnym:) tj. krzemianów glinu, żelaza, alkaliów i nieznaczną ilość grubego piasku, nadają się do fabrykacyi cementu.

Jeżeli piasek znajduje się w postaci pyłu, to zostaje roztworzonym podczas palenia, gruboziarnisty piasek jest tylko szkodliwym balastem.

W marglu przeznaczonym do wyrobu romańskiego cementu prócz wapna oznacza się głównie a) glin, kwas krzemowy i piasek, (: zob. pod „margiel i wapienie" :), b) gruboziarnisty piasek. W celu oznaczenia ilości grubego piasku wygotowuje się 50 g ciała z

kwasem solnym odlewa ciecz czystą z nad osadu ~~[illegible]~~ i osad odszlamowuje; ilość gruboziarnistego piasku nie powinna przekraczać 3-5%.

Prócz chemicznego rozbioru i szlamowania, z których wnioskować można o ilościowym stosunku części składowych marglu przeznaczonego do wyrobu cementu w celu ocenienia zdatności polecić jeszcze mogę próbne wypalenie badanego materyału. W tym celu 5 g. substancyi surowej wypala się przy stale wzmacnianej ciepłocie aż do zupełnego wypędzenia kwasu węglowego, masę uciera ~~się~~ na proszek i zarabia z wodą na kulki; po kilku minutach wkłada się je do wody i obserwuje ich twardnienie pod wodą. Wypalony cement romański bywa rozbijanym na kawałki, mielonym i przesiewanym przez sito mające 18 dziurek w każdym □ cm.

C.g. proszkowanego cementu powinien wynosić 2·723.

Poniżej podanym jest skład doskonałego kufszteińskiego cementu romańskiego według rozbioru Feichtinger'a:

wapna	55·78	sody	1·06
magnezyi	1·62	kwasu krzemowego	22·53
glinu	8·90	kwasu węglowego	1·46
tl. żelazowego	6·05	kwasu siarkowego	1·85.
potasu	0·75		

3. Cement portlandzki.

Tą nazwą oznacza się takie zaprawy wodne, które otrzymuje się przez wypalenie gliny zmięszanej z wapnem, prawie aż do stopienia się i zmielenie otrzymanego produktu na ~~mąkę~~ proszek.

Z surowych materyałów używać można miękkich czystych wapieni, głównie kredy, wapna łąkowego, marmuru, jak również rozpadniętego mułu wapiennego. Gliny wybiera się zaś takie, które zawierają jak najwięcej kwasu krzemowego a tylko bardzo małe ilości piasku. Wielkie ilości piasku odszlamuwuje się z sproszkowanych materyałów surowych. Masy osiadłe w basenach, po wyparowaniu z nich wody o tyle, że stają się plastycznemi, mięsza i przerabia się pomiędzy walcami, formuje w cegły i suszy w szopach na wolnem powietrzu.

Wysuszone cegiełki wypala się potem w odpowiednich piecach przy stosunkowo wzmacnianej ciepłocie aż do chwili rozciekania i miele w młynach na delikatny proszek.

Surowe materyały należy tak dobrać, aby w wypalonym cemencie na 80 równw. (: 1 cz. :) SiO_2 przypadało 210–230 równ. (2·4–2·7 cz) wapna żrącego i 15–25 równ. (: 0·4–0·6 cz) glinu wraz z tlenkiem żelazowym.

C-h-e-m-i-c-z-n-y r-o-z-b-i-ó-r c-e-m-e-n-t-u

r-o-m-a-ń-s-k-i-e-g-o i p-o-r-t-l-a-n-d-z-k-i-e-g-o.

Chemiczny rozbiór uskutecznia się według metod podanych przy „palonem wapnie," str. ....

D-o z-b-a-d-a-n-i-a c-z-y-s-t-o-ś-c-i c-e-m-e-n-t-ó-w mogą prócz oznacze-

nia c-i-ę-ż. g-a-t. (por. przy „fizycz. badaniu") podług W. i R. Frezenius'a posłużyć jeszcze następujące próby:

a) masa po polaniu wodą nie powinna dostrzegalnie rozgrzewać się;

b) Dobry cement powinien się zupełnie albo z pozostawieniem nieznacznego osadu rozpuszczać w rozc. kwasie solnym. (Mleczne zmętnienie od wydzielonej siarki i wystąpienia woni H_2S zdradza dodatek żużli z wysokich pieców.)

c) 2 g cementu wyżarzone nad płomieniem lampki Bünsen'a niepowinny utracać z swego ciężaru więcej nad 2·6%.

d) Alkaliczność: 1 g miałko sprosz. cementu kłóci się przez 10 minut z 30 cc norm. HCl i 70 cc wody; 50 cc czystego przesączu miareczkuje się norm. ługiem; z różnicy obrachuwuje się alkaliczność 1 g ciała badanego.

1 g cementu powinien zobojętniać około 18·8–21·7 cc norm. kwasu.

e) Zachowywanie się względem rozczynu kameleonu: metoda ta polega na wykryciu stosunkowo wielkich ilości tlenku żelazawego i połączeń siarki znajdujących się w mące z żużli, dodawanej niekiedy w celu zafałszowania cementu, podczas gdy dobry cement zawiera żelazo po największej części w połączeniu jako tlenek żelazowy.

1 g miałko sproszkowanego cementu rozpuszcza się na zimno w 150 cc mięszaniny składającej się z 1 cz. rozc. kwasu siarkowego (c.g. 1·12) i 2 cz. wody i miareczkuje rozczynem kameleonu (1/100 norm = 0·315 g na 1 l) aż do zabarwienia się cieczy na różowo nie znikającego już więcej po upływie kilku minut.

Czysty cement powinien zużywać 1 mg, lecz nigdy więcej nad 2·8 mg nadmanganianu potasowego, podczas gdy zwykle zużywają 44–75 mg $K_2Mn_2O_4$.

Ponieważ różne cementy portlandzkie mają w ogóle prawie jednakowy skład chemiczny, jako wzór więc przytaczam skład doskonałego bonońskiego cementu portlandzkiego.

wapna	57·18%	tlenku żelazowego	5·12%
magnezyi	1·32 „	kwasu krzemowego	23·36 „
potasu	0·58 „	kwasu węglowego	1·90 „
sody	0·70 „	kwasu siarkowego	0·64 „
gliny	9·20 „		

Dobroć cementu portlandzkiego nie zawisła jedynie od jego składu chemicznego, lecz także głównie od sposobu palenia, cement bowiem przez krótkie a silne ogrzanie „marnieje", w skutek czego cała wypalona ilość zostaje stracona.

Przy ocenianiu dobroci cementu należy zatem przeprowadzić nietylko rozbiór chemiczny, lecz zbadać go także pod względem chemiczno-fizycznym i fizycznym.

C-h-e-m-i-c-z-n-o-f-i-z-y-c-z-n-e b-a-d-a-n-i-e.

W prawdzie te cementy zawierające w sobie znaczną ilość czystego wapna spajają bardzo szybko, zwarzniejąc natychmiast do pewnego stopnia, lecz potrzeba utwierdzają tę własność, pęcznieją i rozpadają się całkiem po pewnym czasie.

Aby uzyskać podstawę do oceny siły pęcznienia, należy 30 g cementu zarobić z 15 g wody deszczowej na plastyczną masę i włożyć ją do rurki Erdmannsdorfowej.

Heinzel zaobserwował, że dobry cement w ten sposób nałożony do rurek odczynnikowych nie rozsadza ich przez pierwsze cztery tygodnie; jeżeli więc rurki pękają po upływie 14 dni, to badany materyał jest tak zwanym cementem pęczniejącym, zawiera zanadto wielkie ilości wapna i ma bardzo wątpliwą wartość.

F-i-z-y-c-z-n-e b-a-d-a-n-i-e.

a) Oznaczenie ciężaru gatunkowego. W tym celu kolbkę na 100 lub 150 cc (fig. 12) napełnia się po punkt O olejkiem terpentynowym (po wstawieniu w oszlufowaną szyjkę kolbki rurki szklannej na 40 cc i podzielonej na 1/10 cc), w rurkę opatrzoną podziałką wkłada szeroki lejek i wsypuje powoli 100 g cementu, poczem skłoca dla zupełnego wypędzenia powietrza; odstawia na pewien czas w spokojne miejsce i po osadzeniu się cementu na dnie kolbki odczytuje stan cieczy. Ilość cc olejku powyżej punktu O dzieli się przez ciężar cementu a otrzymany iloraz podaje c.g. badanego materyału.

Ciężar gatunkowy prawdziwego cementu portlandzkiego nie jest niższy od 3·1, u wapna hydraulicznego waha się między 2·44 a 2·55, przy mączce z żużli pomiędzy 2·87 a 3·01.

b) Stósownie do umowy zawartej przez fabrykantów cementu portlandzkiego z 100 cementu przesianego przez sito mające 900 dziurek na 1 □ cm, może pozostać na sicie co najwyżej 20% grubszych cząstek.

c) Siłę spajania oznaczać potrzeba nie tylko w samym cemencie, lecz także

Fig. 12. Piknometr Schumann'a.

w mięszaninie cementu i piasku. Cement który po 7 dniach twardnienia (1 dzień na powietrzu, 6 dni pod wodą) nabrał wysokiej wytrzymałości, można bez namysłu uznać za dobry.

Przy oznaczaniu stosunków wytrzymałości należy uwzględniać tylko wytrzymałość jaką cement okazuje pod ciśnieniem. Ponieważ jednak przyrząd w tym celu jest za drogi, dobroć więc cementu ocenia się według w-y-t-r-z-y-m-a-ł-o-ś-c-i jaką okazuje p-r-z-y-r-o-z-c-i-ą-g-a-n-i-u.

Do ocenienia wytrzymałości przy rozciąganiu używa się zazwyczaj normalnego przyrządu Frühling'a, Michaelis'a i Sp. o podwójnej przenośnej dźwigni.

Dobry, powoli spajający cement portlandzki zmieszany z 3 cz. normalnego piasku — pozostawiony 1 dzień na powietrzu i 27 dni pod wodą umieszczony — badany za pomocą tego przyrządu powinien wykazywać 10 kg najmniejszej wytrzymałości przy rozciąganiu na każdy □ cm, przyczem próbki należy badać natychmiast po wyjęciu z wody. (Normalny piasek otrzymuje się w ten sposób że o ile możności czysty kwarcowy piasek wymywa się wodą i po wysuszeniu odsiewa od grubszych cząstek przez sito mające 60 dziurek na przestrzeni 1 □ cm a pył odsiewa się przez sito mające 120 dziurek w 1 □ cm).

Do cementów które wykazują wyższą wytrzymałość niż 10 kg na każdy □ cm zazwyczaj można dodawać większą ilość piasku.

4. Cementy mięszane.

Tę nazwę nadaje się takim zaprawom wodnym w których główną część składową stanowią dodatki jak np: gips, żużle z pieców wysokich itp. Fabrykant powinien do-

kładnie podać naturę i pochodzenie dodatku. Skład chemiczny i własności cementów należących do tej klasy będą się według wskazówek podanych dla innych zaprawy wodnych.

Wydzieliny zwierzęce i nawóz stajenny.

Wydzieliny zwierzęce w świeżym stanie.

1. Mocz.

Metody badania w dalszym ciągu podane odnoszą się głównie do moczu zwierząt roślinożernych; można jednak naśladować je przy badaniu moczu ludzkiego i zwierząt mięsożernych. Uzasadnienie i specyalne przeprowadzenie metod podane jest w pismach Henneberg'a i Stohmann'a: „Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer," zeszyt I (1860) i II (1863), również w: „Neue Beiträge etc." 1870–2, wreszcie w: Neubauer: „Anleitung zur qualit. u. quantit. Analyse des Harns" 8 wyd. 1881.

1. C-i-ę-ż-a-r^y g-a-l-u-n-k-o-w-y moczu oznacza się albo za pomocą dobrego areometru (urometru), albo dokładniej przez bezpośrednie ważenie w piknometrze albo też za pomocą w-a-s-a-f-a-l-s-k-i-e-j wagi (por. „mleko"), przyczem należy zwracać uwagę na ciepłotę cieczy i doświadczenie przeprowadzać zawsze o ile można przy jednakowej, średniej ciepłocie (15·5° C.).

C.g. moczu waha się w ogólności pomiędzy 1·010 – 1·040. (Przy badaniu moczu za pomocą urometru należy zawsze bibułą wszystkie bańki powietrzne tj. pianę znajdującą się na powierzchni moczu. Według dokonanych obserwacyi różnica 3° C. odpowiada

prawie 1° urometru.

2. Całą ilość s-u-c-h-e-j s-u-b-s-t-a-n-c-y-i wynajduje się przez wyparowywanie moczu w strumieniu suchego powietrza przy 100° C. (najlepiej w strumieniu suchego i czystego wodu). Odpowiednio do tego celu używa się łaźni wodnej, która w połowie swej wysokości ma na poprzek przylutowaną na zewnątrz wystającą rurkę blaszaną. Porcelanową albo platynową łódkę napełnia się do 2/3 cz. pojemności czystem szkłem tłuczoném, albo wyżarzonym miałkim piaskiem kwarcowym, suszy przy 100° C. i waży dokładnie w rurce szklannej zatkanej korkiem; na piasek nalewa się dokładnie odmierzone 2 cc moczu, (ciężar jego oznacza się albo przez odważenie albo przez pomnożenie objętości przez c.g.) i wsuwa łódkę do dostatecznie szerokiej rurki szklannej, którą trwale umocowuje się w blaszanej rurce łaźni wodnej. Jeden koniec rurki szklannej łączy się z wielką rurką napełnioną chlorkiem wapniowym, drugi zaś wyciągnięty i prostopadle na dół zagięty koniec rurki wsuwa się prawie aż do dna kolbki szklannej, zawierającej miareczkowany kwas siarkowy. Przez drugi otwór znajdujący się w korku łączy się kolbkę z aspiratorem, za pomocą którego przeprowadza się przez przyrząd nieprzerwany strumień powietrza. W miejsce kolbki wstawić można flaszkę Wolff'a albo U rurkę, której jedno ramie jest w kulę wydęte.

Baumhauer poleca do wysuszania podobny przyrząd: w czterobocznem miedzianem naczyniu są ~~szczelnie~~ trwale na kicie osadzone 3 rurki szklanne (aby można równocześnie więcej próbek wysuszać); środkowa połączona jest jeszcze z inną rurką pro-

skroplone stojącą, w którą wstawia się cieplomierz. Naczynie przed doświadczeniem napełnia się parafiną, albowiem ona po stopieniu daje ciecz zupełnie bezbarwną i przezroczystą. Jeden koniec rurek szklanych łączy się z naczyniem zawierającem wapno palone i chlorek wapniowy, przez które przechodzi strumień powietrza. Drugi koniec połączonym jest z małą flaszką, napełnioną kwasem siarkowym.

Na odmośnych stanych doświadczalnych używa się zazwyczaj przyrządu polecanego przez Hennebergʼa i Stohmannʼa w którym ciecz wysusza się w strumieniu wody od razu w 16 lub 12 rurkach Liebigʼa; H. Weiske zmodyfikował go później do pewnego stopnia i w odpowiedni sposób połączył z zwykłą suszarnią parową.

Z równie dobrym skutkiem używać można przyrządu przeznaczonego do suszenia w próżni albo w strumieniu azotu, opisanego przezemnie w „Bericht über d. 8 Vers. bayr. Vertreter d. angew. Chemie in Würzburg 1889" str. 107.

Wysuszenie moczu utworzonem zostaje w niespełna 3 godzinach; suchą pozostałość odważa się starannie, przestałony niekiedy, w rurce znajdujący się węglan amonowy spłukuje się do kolbki, wydala kwas węglowy przez zagotowanie cieczy i niezobojętniony kwas siarkowy miareczkuje ługiem sodowym. Przy ludzkim moczu, odznaczającym kwaśno skutkiem obecności kwaśnego fosforanu sodowego, można przyjąć, że amoniak w ten sposób wynaleziony pochodzi z rozłożonego mocznika, przeracho-wuje się go więc na mocznik przez pomnożenie liczby 1·7644 i dolicza do suchej substancyi. Przy moczu roślinożernych zwierząt potrzeba jednak oznaczyć ilość mo-

cznika rozkładającego się i to z różnicy, jaka zachodzi pomiędzy wywięzującym się amoniakiem podczas wyparowywania i pomiędzy amoniakiem bezpośrednio w moczu oznaczonym (p. niżej). Te ilości amoniaku są zresztą po większej części tak nieznaczne, że można je zupełnie pominąć.

Według Neubauer'a można w przybliżeniu wynaleść całą ilość suchej substancyi zawartej w ludzkim moczu, jeżeli c. g. moczu oznaczony aż do czwartej liczby dziesiętnej pomnoży się przez 0·233. Liczba ta jednak jest zupełnie nie odpowiednią do obrachowywania c. g. moczu roślinożernych zwierząt i musi być znacznie obniżona; Henneberg i Stohmann na podstawie wielu doświadczeń znaleźli 0·148 jako liczbę dla moczu bydła rogatego, przyczem spotykali niekiedy jeszcze dosyć znaczne różnice.

3. C-a-ł-ą i-l-o-ś-ć a-z-o-t-u oznacza się w ten sposób, że 5 cc moczu i 5 cc nasyconego roztworu kwasu szczawiowego (wolnego od H_3N; w celu przytrzymania amoniaku) miesza się z wyżarzonym piaskiem i z proszkowanym gipsem na Hofmeister'owskich szalkach szklannych i wysusza na łaźni wodnej, suchą masę wraz z szalkami rozgniata ~~się~~ w moździerzu, bez straty wsypuje do kolbki szklannej i spala według metody Kjeldahl'a (p. przy „Nawozy"). Albo też wlewa się wprost 5-10 cc moczu do kolbki do spalenia, dodaje 20 cc kwasu siarkowego, początkowo ostrożnie nad miernym ogniem wydala zbytnią wodę a po jej wydaleniu silniej ogrzewa i spala do reszty według sposobu Kjeldahl'a.

4. Ilość o-g-n-i-o-t-r-w-a-ł-y-c-h s-o-l-i czyli ilość popiołu: 50 cc moczu wyparowywa się na szalce platynowej, pozostałość zwęgla ostrożnie, zwęgloną masę

wytrawia wodą, wysusza i potem zupełnie spala, co ~~łatwo przychodzi~~ nie przedstawia żadnych trudności wtenczas, gdy mocz pochodzi od zwierząt roślinożernych; poczem wyciąg wodny wlewa się na zwęglony popiół, wyparowywa do suchości, pozostałość zaś w szalce przykrytej nakrywką miernie żarzy i odważa.

W tak otrzymanym popiele oznacza się kwas węglowy. Jeżeli zaś zachodzi potrzeba zrobienia zupełnego rozbioru popiołu, to spopiela się odpowiednio większą ilość moczu. Popiół z moczu rozbiera się w podobny sposób, jak popiół roślinny wolny od kwasu krzemowego; pamiętać jednak należy, że popiół z świeżego moczu roślinożernych zwierząt zawiera zazwyczaj małą ilość ziem alkalicznych i dla tego przy oznaczeniu tych ciał ~~za~~ wziąść należy do rozbioru większą ilość popiołu. W moczu przeżuwaczy znajdują się zazwyczaj tylko ślady kwasu fosforowego, większe ilości zaś w moczu świń a często także i w moczu cieląt.

5. G-o-t-o-w-y a-m-o-n-i-a-k znajdujący się w moczu można w ten sposób oznaczyć, że 20 cc moczu odsączonego od śluzu i osadów, miesza się z mlekiem wapiennem (10 cc) na wielkiem szkiełku zegarowem wstawia pod dzwon szklanny na 48 godzin obok naczynia z miareczkowanym kwasem siarkowym.

Jeżeliby zachodziła obawa, że w przeciągu tego czasu i mocznik ulegnie rozkładowi, to można to skontrolować przez obserwowanie zachowania się moczu niezmięszanego z mlekiem wapiennem. Ilość gotowego amoniaku w świeżym moczu wołowym wynosi podług Boussingault'a 0·006–0·010 %, podług Rautenberg'a 0–0·009

i dlatego prawie nie zasługuje na szczególniejsze uwzględnienie przy badaniu obiegu azotu w ciele wołu.

Ilość amoniaku w ludzkim moczu jest większą a mianowicie 0·078–0·143%.

Dokładniejsze wyniki otrzymaćby można przez przekraplanie rozcieńczonego moczu z paloną magnezyą i zbieranie przekroplonego amoniaku (por. przy „paszach") w miareczkowanym kwasie siarkowym.

6. C-h-l-o-r albo s-ó-l k-u-c-h-e-n-n-ą równie jak i m-o-c-z-n-i-k oznacza się w moczu według sposobu podanego przez Liebig'a za pomocą miareczkowanego rozczynu azotanu rtęciowego. Poprzednio należy strącić jednak kwas fosforowy przez zagotowanie z rozczynem barowym, a przy badaniu moczu roślinożernych zwierząt kwas hippurowy azotanem żelazowym, wreszcie białko przez zagotowanie moczu z kilku kroplami kwasu octowego. Amoniak przeszkadza również oznaczeniu mocznika, bo 0·01 amoniaku zużywa ilość rozczynu rtęciowego odpowiadającą 0·0177 mocznika. Należy zatem amoniak osobno oznaczyć i ilość przytem zużytą rozczynu rtęciowego odjąć od ilości znalezionej przy miareczkowaniu mocznika.

Według Henneberg'a i Rautenberg'a oznaczenie to uskutecznia się najodpowiedniej w sposób następujący:

200 cc świeżego moczu zakwasza się kwasem azotowym i ogrzewa do wrzenia w celu wydalenia kwasu węglowego, poczem ciecz zobojętnia świeżo wy-

paloną magnezyą i oziębia do ciepłoty pokojowej przez umieszczenie kolbki w zimnej wodzie, przelewa do kolbki marką opatrzonej i rozcieńcza wodą użytą do opłókiwania kolbki aż do 220 cc. Poczem do cieczy dolewa się 30 cc rozczynu żelaza i wody, tak aby żelazo znajdowało się tylko w m-a-ł-y-m nadmiarze (: większa ilość żelaza rozpuszcza osad na nowo; mały nadmiar rozpoznać można po oddziaływaniu cieczy na bibułę napojoną żelasinkiem potasowym :); poczem ciecz przesącza się przez suchy, obszerny fałdowany sączek i 150 cc przesączu rozcieńcza się roztworem wodnika barowego aż do 200 cc i dodaje małą ilość palonej magnezyi; po ponownem przesączeniu cieczy odmierza się z przesączu po 15 cc do każdego z następujących oznaczeń; 15 cc przesączu odpowiadają 9 cc świeżego moczu.

a. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-o-l-i k-u-c-h-e-n-n-e-j.

α) Oznaczenie w przybliżeniu dla zrobienia poprawki. 15 cc cieczy zakwasza się słabo jedną kroplą kwasu azotowego i potem wśród nieustannego kłócenia dolewa tak długo normalnego rozczynu rtęciowego (30 cc = 15 cc 2u procentowego rozczynu mocznika), dopóki ciecz trwale nie zacznie się mącić. Oddziaływanie to występuje tak ostro, że ilość zużytego rozczynu rtęciowego można oznaczyć co najmniej aż do 0·1 cc. Pojedyńczego zopalizowania, jakie niekiedy już od początku występuje, nie należy uwzględniać, bardzo łatwo jest też odróżnić je od kłaczkowatego zmętnienia, po którem rozpoznaje się końcowe oddziaływanie.

W ten sposób przeprowadzić można oznaczenie soli kuchennej, ale tylko w moczu

roślinożerców. Ponieważ dokładność w oznaczaniu soli kuchennej, przeprowadzonem w ten sposób, cierpi skutkiem obecności wolnego kwasu azotowego, (czego powodem może być za silne zakwaszenie cieczy przeznaczonej do miareczkowania albo uwolniony kwas azotowy z azotanu srebrowego przez chlorek sodowy znajdujący się w większej ilości, albo nakoniec (20) rozcieńczonym azotanu srebrowego zawiera ślady wolnego kwasu azotowego), który rozpuszcza powstające zmętnienie (wskaźnika ukończonej przemiany soli kuchennej), całe to doświadczenie służy więcej na poprawkę do ilościowego oznaczania mocznika, niż do bezwzględnie dokładnego ilościowego oznaczenia chloru. Wreszcie można empirycznie oznaczyć poprawkę dla wyżej wymienionego błędu przy każdym rozcieńczeniu srebrowym z osobna, przez co też i oznaczenie stawałoby się o wiele dokładniejszem.

Dla ilościowego oznaczenia mocznika wystarcza, jeżeli z liczby zużytych centym. sześć. roztworu srebrowego dodawanego aż do wystąpienia pierwszego zmętnienia na każdy 1 cc odejmie się 0·1 cc i tak otrzymaną liczbę wstawi jako właściwą poprawkę dla soli kuchennej.

Przy rozbiorze ludzkiego a względnie każdego moczu otrzymuje się pod względem (każdym) dokładne wyniki co do ilości chloru, jeżeli postępuje się według Neubauer'a w następujący sposób:

β) 5–10 g moczu nalewa się na matę platynową parownicę, dodaje 1 g czystego węglanu sodowego (aby chlorek amonowy przeprowadzić w chlorek sodowy; węglan amonowy i zapobiedz stracie chloru), potem 1–2 g saletry niezawierającej chloru, podparowywa na łaźni wodnej do suchości i ogrzewa z pocz-

tku słabo potem silniej aż do stopienia, przez co otrzymuje się w łatwy sposób biały stop, który węgla nie zawie-
ra. Stop rozpuszcza się w małej ilości wody, ciecz alkaliczną wlewa do kubka szklannego, dodaje tak długo
kroplami rozc. czystego kwasu azotowego, dopóki ciecz nie zacznie słabo kwaśno oddziaływać, poczem zobojętnia się
ją napowrót przez dodanie szczypty węglanu sodowego. Nadmiaru węglanu wapniowego nie odsącza się przed miarecz-
kowaniem, gdyż zupełnie nie przeszkadza, aby oddziaływanie końcowe wystąpiło ostro; do tej mieszaniny dodaje się wre-
szcie kilka kropel na zimno nasyconego roztworu chromianu potasowego i miareczkuje roztworem srebrowym
aż do chwili, gdy ciecz przybierze trwały czerwonawy odcień. Litr roztworu srebrowego powinien zawierać
18·469 g srebra, jeden cent. sześć. roztworu odpowiadać więc będzie 10 mg chlorku sodowego albo 6·068 mg
chloru; roztwór nie powinien zawierać ani śladu wolnego kwasu azotowego, czyli musi być zupełnie obojętnym

b) W drugiej próbce (15 cc) oznacza się m-o-c-z-n-i-k.

a) 15 cc cieczy zakwasza się słabo kwasem azotowym, dolewa tak długo roztworu azotanu rtęciowego, dopóki nie
powstanie trwałe zmętnienie i potem dosypuje takąsamą ilość jak powyżej — w nadmiarze — czystego węgla-
nu wapniowego. (Węglan wapniowy musi się znajdować w takiej ilości, aby po ukończeniu miareczkowania
ciecz nie oddziaływała kwaśno.) Poczem dolewa się z biurety jeszcze roztworu azotanu rtęciowego, przyczem
ciecz silnie i bez przerwy miesza się pręcikiem szklannym. Mimo że końcowe oddziaływanie rozpoznać
można przez zbrunatnienie powstające w obec nadmiaru węglanu wapniowego, to jednak w tym wy-
padku lepiej jest zastósować metodę centkowania. W tym celu puszcza się co pewien czas po kilka
kropel na taflę szklanną pomalowaną na odwrotnej stronie czarnym lakierem asfaltowym i obok nie-
kroplę rozcieńczonego roztworu dwuwęglanu sodowego (wolnego od węglanu sodowego). Najmniejszy nad-
miar azotanu rtęciowego będzie można napewno rozpoznać po silnie odgraniczającym się żółtym bar-

brunatnym pierścieniu w skutek wydzielonego tlenku rtęciowego albo zasadowego azotanu rtęciowego (Na chlorek rtęciowy nie działa ani węglan wapniowy ani też kwaśny węglan sodowy.) W każdym jednak razie koniecznie potrzeba jak najszybciej miareczkować, ponieważ krople mające początkowo czysto białą barwę, żółknieją (po pewnej chwili same przez się).

Pflüger podczas miareczkowania zobojętnia ciecz węglanem sodowym. Ponieważ jednak przy doświadczeniu poleconem przez niego zachodzi wiele trudności, jeżeli rozchodzi się o dokładny wynik, a on sam nadmienia, że metoda jego daje te same rezultaty, co metoda powyższa, należy więc dawać pierwszeństwo powyższej metodzie.

Według powyższej metody podanej przez Rautenberg'a można odmiareczkować mocz z wszelką dokładnością aż do 0·1 do 0·2 cc rozczynu rtęciowego (=1-2 mg mocznika).

Przy obrachowywaniu mocznika według powyższego miareczkowania należy od całej ilości do miareczkowania zużytego rozczynu ~~odpowiadającą~~ (b.α) rtęciowego odjąć ilość rozczynu odpowiadającą całej ilości soli (a.α) (chlorku sodowego).

β) Jeżeli sól kuchenna podług a.β. oznaczoną została, to do 100 cc moczu zmięszanego z rozczynem baryty dolewa się taką ilość rozczynu srebrowego, jaka odpowiada ilości znalezionego chloru (:przyczem mały nadmiar azotanu srebrowego nie jest szkodliwym:), mięszaninę rozcieńcza do 150 cc, przesącza, do 15 cc przesączu dodaje ~~się~~ w nadmiarze węglanu wapniowego i miareczkuje jak powyżej przy b). Przy miareczkowaniu według tego sposobu nie odciąga się nic z ilości rozczynu azotanu rtęciowego na chlorek sodowy.

Jednak przy każdem miareczkowaniu mocznika przeprowadzić trzeba jeszcze poprawkę ze względu na niejednakową ilość mocznika. A mianowicie musi się różnicę pomiędzy „p-o-d-w-ó-j-n-ą i-l-o-ś-c-i-ą u-ż-y-t-e-g-o r-o-z-c-z-y-n-u m-o-c-z-n-i-k-a" a „s-p-o-t-r-z-e-b-o-w-a-n-y-m r-o-z-c-z-y-n-e-m a-z-o-t-a-n-u r-t-ę-c-i-o-w-e-g-o" pomnożyć tz. współczynnikiem rozcieńczenia i wypadkową odjąć od zużytej przy miareczkowaniu ilości rozczynu azotanu rtęci. Dla 15 cc rozczynu mocznika i baryty leży on zazwyczaj pomiędzy 0·08–0·04 zmniejsza się zaś gdy roztwór jest więcej rozcieńczony. Ściśle rzecz biorąc należałoby współczynnik rozcieńczenia oznaczać dla każdego rozczynu rtęci. Co można uskutecznić w następujący sposób:

najpierwej należy zbadać jak wiele cc rozczynu rtęci potrzeba do wymiareczkowania 10 cc normalnego rozczynu mocznika. Poczem miareczkuje się ten sam rozczyn mocznika w rozmaitem rozcieńczeniu i tak np: (M = rozczyn mocznika) $10\,M + 5\,H_2O$, $7{\cdot}5\,M + 7{\cdot}5\,H_2O$, $5\,M + 10\,H_2O$, $3{\cdot}75\,M + 11{\cdot}25\,H_2O$ itd. i dzieli się różnicę pomiędzy znalezioną i obrachowaną ilością rozczynu rtęci przez różnicę pomiędzy podwójną ilością cc użytego rozcieńczonego rozczynu mocznika a ilością spotrzebowanych do tego cc rozczynu rtęciowego.

Przysposabianie rozczynów.

Co do przysposobienia cieczy potrzebnych itd. do powyższych badań i co do ich właściwości podaję następujące wskazówki:

a. A-z-o-t-a-n r-t-ę-c-i musi być chemicznie czystym. W tym celu oczyszcza się rtęć podług metody Brühl'a (przez kłócenie z rozczynem zawierającym 5 g dwuchromo-

nu potasowego w litrze wody i zaprawionym kwasem siarkowym, albo według metody L. Meyer'a (z rozczynem półtorachlorku żelazowego.) Tak oczyszczoną rtęć rozpuszcza się w nadmiarze kwasu azotowego; otrzymany rozczyn podparowywa się i odstawia do wykrystalizowania. Ług pokrystaliczny odlewa się, kryształy obmywa najpierwej małą ilością rozc. kwasu azotowego, potem zimną wodą, rozpuszcza w ch. cz. kwasie azotowym i ciecz tak długo ogrzewa, aż kropla rozczynu, zmięszana z chlorkiem sodowym, nie będzie już więcej mętnieć. Poczem rozczyn podparowywa się na łaźni wodnej aż do zawiesistości utopku, rozcieńcza 10 krotną objętością wody i przesącza w razie, jeżeli po 24 godzinach wydzieli się sól zasadowa.

Tak otrzymany rozczyn rtęci bada się najpierwej co do ilości w nim zawartej rtęci za pomocą miareczkowanego rozczynu chlorku sodowego i na zimno nasyconego rozczynu zwykłego, czystego fosforanu sodowego. Miareczkowany rozczyn soli kuchennej otrzymuje się przez rozpuszczenie 10·852 g chlorku sodowego (czystego i wyżarzonego) w 1 l wody; 10 cc rozczynu rtęci, odpowiednio do jego zgęszczenia, rozcieńcza się 5-10 krotną objętością wody, z tak rozcieńczonego rozczynu odmierza się znowu 10 cc, dodaje 4 cc r-o-z-c-z-y-n-u f-o-s-f-o-r-a-n-u s-o-d-o-w-e-g-o (p. n.) i teraz szybko, zanim utworzony osad zamienić się zdoła w krystaliczny, dolewa z burety wśród ciągłego mięszania miareczkowanego rozczynu soli kuchennej, dopóki osad nie zniknie i ciecz się znowu nie wyjaśni. Każdy cc rozczynu soli kuchennej odpowiada 20 mg tlenku rtęciowego; podług tego więc można bardzo łatwo obrachować ilość tlenku rtęciowego tak w rozcieńczonym jak i wzgęsz-

czonym rozczynie rtęci. Rozczyn rtęci należy odmiareczkować na mocznik tj. o tyle wodą rozcieńczyć, aby w 1 l zawierał prawie 65 g tlenku rtęciowego. Zgęsz. rozczyn rtęci rozcieńcza się niezupełnie, lecz tylko w przybliżeniu, dalsze rozcieńczanie zaś wykończa się przy pomocy rozczynu mocznika o znanej miareczce.

b. R-o-z-c-z-y-n m-o-c-z-n-i-k-a: 2 g czystego, 3 razy z bezwodnego wyskoku wykrystalizowanego i pod pompą pneumatyczną nad kwasem siarkowym aż do stałego ciężaru wysuszonego mocznika rozpuszcza się we wodzie, roztwór rozcieńcza do 100 cc i 15 cc tego rozczynu bada w powyżej podany sposób (6. b.) za pomocą rozczynu rtęci, niewymiareczkowanego jeszcze dokładnie na mocznik, czyli obserwuje, przy jakiej właśnie ilości rozczynu rtęci wybitnie występuje oddziaływanie z dwuwęglanem sodowym. Potem podług wyniku tego badania rozcieńcza się ostatecznie rozczyn rtęciowy o tyle, aby 30 cc wykazywały dokładnie 300 mg czyli 1 cc 10 mg mocznika.

Ten sam rozczyn rtęciowy odmiareczkuwuje się potem jeszcze także na sól kuchenną. Do 10 cc 2% rozczynu soli kuchennej (zawierającego 200 mg soli) dodaje się 3 cc 2% rozczynu mocznika i 5 cc na zimno nasyconego rozczynu czystej soli glauberskiej i dolewa rozczynu rtęci, aż powstanie trwałe zmętnienie. Podług tego obrachuwuje się łatwo, jaka ilość soli kuchennej odpowiada 1 cc rozczynu rtęciowego.

c. R-o-z-c-z-y-n b-a-r-y-t-y. Rozczyn baryty, który dodawać się musi do moczu przed zbadaniem jego na sól kuchenną i mocznik, przysposabia się przez

zmięszanie 1 obj. na zimno nasyconego rozczynu azotanu barowego z 2 obj. również na zimno nasyconego rozczynu wodnika barowego.

d. Rozczyn s-a-l-e-t-r-a-n-u ż-e-l-a-z-o-w-e-g-o (służącego do wydzielania kwasu hipparowego) otrzymuje się przez rozpuszczenie drutu żelaznego w kwasie azotowym i przez gotowanie rozczynu aż do chwili, w której zacznie się wydzielać sól zasadowa; poczem roztwór rozcieńcza się wodą i przesącza.

e. D-w-u-w-ę-g-l-a-n s-o-d-o-w-y przechowuje się w suchem miejscu; pewną ilość jego wypłukuje się większą ilością zimnej wody w małym szklannym kubku, w celu oddalenia pojedyńczego węglanu sodowego i zarabia na gęstwę, zanim przystąpi się do miareczkowania mocznika według sposobu powyżej opisanego.

f. W-ę-g-l-a-n w-a-p-n-i-o-w-y otrzymuje się przez rozpuszczenie marmuru w ch. cz. kwasie solnym; otrzymaną ciecz strąca się rozczynem ch. cz. węglanu sodowego, osad odsącza, wymywa, suszy itd.

7. W celu o-z-n-a-c-z-e-n-i-a i-l-o-ś-c-i k-w-a-s-u h-i-p-p-u-r-o-w-e-g-o i k-w-a-s-u m-o-c-z-o-w-e-g-o podparowywa się 200 cc moczu na łaźni wodnej aż do 50 cc, dolewa 20 cc kwasu solnego, miernie ogrzewa, odstawia w zimne miejsce na 48 godzin (najlepiej do zimnej piwnicy), zbiera wydzielony nieczysty kwas hippurowy na odważonym o ile możności najmniejszym sączku, obmywa małemi ilościami bardzo zimnej wody, aż odchodząca ciecz będzie bezbarwną i tylko słabo mącić się będzie z rozczynem srebrowym; poczem sączek wysusza się przy 100 °C i odważa. Do bezpośrednio odważonej ilości kwasu hippurowego dolicza się jeszcze po 10 mg na każde 6 cc cieczy do opłókiwania osadu użytej, jaka przez

sączek przesta, odpowiednio do rozpuszczalności kwasu hippurowego w wodzie, który 1 cz. rozpuszcza się w 600 cz. wody. Odważony kwas hippurowy bada się przez spalenie co do ilości w nim zawartej soli kuchennej.

C-u-k-r-z-y-c-o-w-y mocz poddaje się pierwej fermentacyi z drożdżami, silnie b-i-a-ł-k-o-w-a-t-y uwalnia się pierwej od białka przez dodanie kilku kropel kwasu octowego.

Kwas moczowy wydziela się z moczu, podobnie jak kwas hippurowy, przy pomocy kwasu solnego, przyczem zazwyczaj na każde 100 cc do ostatecznego spodziewanej ilości dolicza się jeszcze 0·0048 g. Aby wydzielić przytem kwas moczowy pozostający jeszcze w roztworze postępuje się według metody E. Salkowsky'ego, która daje wyniki zgodne z powyższym współczynnikiem rozpuszczalności podanym przez Schwanert'a. W moczu zwierząt roślinożernych znajdują się zazwyczaj tylko ślady kwasu moczowego, które się na wet nieuwzględnia; w moczu zwierząt pobierających pokarm mięsny lub mięszany ilość kwasu moczowego jest zazwyczaj większa od ilości kwasu hippurowego. W celu oddzielenia tych obu kwasów od siebie, mieszaninę ich rozpuszcza się w wyskoku na 80°, w którym kwas hippurowy rozpuszcza się bardzo łatwo, podczas gdy kwas moczowy pozostaje w osadzie.

Przed oznaczeniem kwasu moczowego należy z moczu całą ilość białka wydzielić mocz zawierający c-u-k-i-e-r- zkwasza się najpierwej rozcieńczonem octanem ołowiowego, przesącza od osadu, przesącz zkwasza octanem rtęciowym, odsączony osad miesza się z kwasem siarkowodorowym, przesącza i przesącz bada dopiero kwasem solnym.

8. W-o-l-n-y i p-o-t-ą-c-z-o-n-y k-w-a-s w-ę-g-l-o-w-y: Z próbki świeżo ztapianego

moczu, każda po 100 cc, miesza się z rozczynem chlorku barowego, i do jednej dolewa się jeszcze amoniaku, poczem ciecze ogrzewa prawie aż do wrzenia na łaźni wodnej, osady zbiera na odważony sączek, wymywa, suszy przy 100°C. waży i oznacza ilość kwasu węglowego.

9. Jeżeli potrzeba oznaczać także w-ę-g-i-e-l i w-ó-d znajdujący się w ciałach organicznych zawartych w moczu, to uskutecznia się to podług rozbioru pierwiastkowego; 10 cc moczu zmięszanego z miałkim piaskiem kwarcowym, wygotowanym poprzednio z kwasami, wymytym i wyżarzonym, albo 10 cc moczu zmięszanego z strąconym i wyżarzonym siarkanem barowym, wysusza się zupełnie i pozostałość spala z chromanem ołowiowym i przy końcu spalenia przepuszcza strumień tlenu.

10. W-y-k-r-y-c-i-e b-i-a-ł-k-a.

a) Do małej wązkiej rurki odczynnikowej wpuszcza się jedną kroplę czerwonego dymiącego kwasu azotowego i dolewa 2 cc czystego kwasu siarkowego c.g. 1·2. Na tę mięszaninę kwarców wlewa się z drugiej rurki odczynnikowej albo z pipety ostrożnie, aby cieczy nie zmięszać, pewną ilość moczu, tak aby się dwie warstwy utworzyły.

Jeżeli się białko w moczu znajduje, to w warstwie granicznej pomiędzy obu cieczami tworzy się pierścieniowate zmętnienie silnie odgraniczone od dołu i od góry. Podobne łudzące zjawisko powstać może przy badaniu bardzo zgęsz. moczów w skutek wydzielenia się kwasu moczowego, hippurowego i mocznika. W tych wypadkach jednak pierścień jest tylko ku dołowi silnie odgraniczonym, ku górze zaś szeroko rozlanym.

b) Udowodnienie przez zagotowanie.

α) Kwaśny mocz nie potrzebuje żadnego dodatku.

β) Do alkalicznego moczu dodaje się tyle kwasu octowego, aby mocz silnie kwaśno oddziaływał.

Z natury kwaśny albo kwasem octowym zakwaszony mocz ogrzewa się do wrzenia w rurce doświadczalnej i po zagotowaniu w każdym razie, czy przez zagotowanie powstał osad albo też nie, miesza się z małą ilością rozcz. kwasu octowego aż do silnego kwaśnego oddziaływania.

Jeżeli w zagotowanym moczu powstaje kłaczkowaty osad, nie znikający za dodaniem kwasu octowego, to dowodzi to obecności białka.

c) Mocz zakwasza się silnie kwasem octowym i dodaje 2-3 krople roztworu żółtego żelazinku potasowego; w razie obecności białka powstaje zbity biały osad.

Jeżeli należy białko ilościowo oznaczać, to stosuje się je podług (b), przesącza przez wysuszony, zważony sączek, suszy i zważa wraz z sączkiem.

11. Przed oznaczeniem c-u-k-r-u w moczu należy przedewszystkiem białko wydzielić według 10 a). W tym celu używa się roztworu Fehling'a i postępuje się zupełnie w podobny sposób, jaki podanym jest przy „pasztach." Mocz badany r-o-z-c-i-e-ń-c-z-a się przy tem o tyle, żeby zawierał co najwięcej 0·5-1·0% cukru; mocz silnie zabarwiony odbarwić należy pierwej za pomocą węgla zwierzęcego, podobnie jak sok z buraków; albo też odbarwia się mocz węglem zwierzęcym wz. octem ołowianym i po odbarwieniu bada w przyrządzie polaryzacyjnym. Przyrządy polaryzacyjne o polu widzenia do połowy zaciemnionem z kolistą podziałką podzielone na stopnie, mające rurę na 200 mm

długą wykazują na każdy stopień skręcenia 0·94% cukru gronowego.

Przy ilościowem oznaczaniu małych ilości cukru należy mocz kilka razy (3-4 r.) przesączyć przez węgle zwierzęce; mocz czysty jak woda nierównie silniej oddziaływa z rozczynem Fehling'a od naturalnego moczu. Podług Seegen'a o wiele ostrzej to oddziaływanie występuje, jeżeli po skończeniu sączenia opłucze się małą ilością wody węgiel znajdujący się na sączku i tej wody (przy moczach początkowo silnie bardzo zabarwionych nawet drugą lub trzecią wodę na węgiel naloną) używa jako próbkę. Przy jakościowem badaniu postępować można według Bottger'a w sposób następujący: do próbki moczu nie zawierającego białka dodaje się w znacznym nadmiarze zgęsz. rozczynu węglanu sodowego, potem małą ilość azotanu bismutowego zasadowego i mięszaninę zagotowuje. Jeżeli mocz zawiera cukier, to biała sól bismutowa zostaje zredukowaną i czernieje.

12. K-w-a-s f-o-s-f-o-r-o-w-y znajdujący się niekiedy w moczu oznaczyć można za pomocą miareczkowanego rozczynu uranowego w sposób wskazany przy badaniu sztucznych nawozów. Rozczyny tlenku uranowego i octanu sodowego potrzebne do zbadania moczu na kwas fosforowy są tak samo zgęszczone jak przy nawozach; tylko rozczyn kwasu fosforowego używany do odmiareczkowania rozczynu uranowego powinien być rozcieńczonym a mianowicie tak, aby w 50 cc zawierał dokładnie 0·1 g kwasu fosforowego (P_2O_5). 50 cc poprzednio przesączonego moczu wlewa się do kubka szklannego, dodaje 5 cc rozczynu octanu amonowego, ogrzewa i miareczkuje rozczynem

uranowym. Bardzo ważną jest przytem ta okoliczność, aby przy wszystkich doświadczeniach odnośne ciecze zawierały zawsze jednakową ilość octanu amonowego.

O wiele dokładniej oznacza się kwas fosforowy podług metody molybdenowej (p. przy „nawozach").

Aby oznaczyć kwas fosforowy połączony jedynie z ziemiami alkalicznemi, do 100 albo 200 cc przesączonego moczu (odpowiednio do gęstości) dolewa się amoniaku aż do alkalicznego oddziaływania i odstawia na 12 godzin. Wydzielony osad zbiera się w sposób powyżej podany, rozpuszcza przy pomocy ogrzewania w jak najmniejszej ilości kwasu octowego, rozcieńcza do 50 cc, dolewa 5 cc roztworu octanu amonowego i miareczkuje uranem. Chcąc oznaczyć wapno i magnezyę należy mięszaninę fosforanów przed żarzeniem rozpuścić w jak najmniejszej ilości rozc. kwasu octowego, strącić wapno szczawianem amonowym, a po odsączeniu osadu strącić fosforan magnowy przez przesycenie cieczy amoniakiem.

13. K-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y. 50 albo 100 cc przesączonego moczu zakwasza się silnie kwasem solnym, ogrzewa aż do wrzenia i strąca chlorkiem barowym. Ciecz odstawia się na kilka godzin w ciepłe miejsce i odsącza czystą ciecz. Osad mięsza się ponownie z gorącą wodą zaprawioną kwasem solnym, pozostawia do odstania się osadu, przesącza czystą ciecz i osad dopiero wtenczas na sączek zlewa, gdy w przesączu kwas siarkowy nie tworzy już osadu. Osad po wyschnięciu oddziela się od sączka i wyżarza (sączek spala się osobno), poczem

zwilża kilku kroplami kwasu siarkowego rozcieńczonego), aby siarkan barowy zredukowany przez ciała organiczne na siarczek barowy przeprowadzić znowu w siarkan barowy i jeszcze raz wyżarza, aż do wyparowania nadmiaru kwasu siarkowego, poczem waży po oziębieniu tygielka.

14. Aby oznaczyć s-i-a-r-k-ę, która w moczu znajduje się nie tylko pod postacią kwasu siarkowego, 50 cc moczu miesza się w obszernym tyglu srebrnym z małą ilością saletry, dodaje kilka kawałków czystego wodnika potasowego, ostrożnie wyparowywa, pozostałość silnie wyżarza i w niej oznacza całą ilość siarki jako kwas siarkowy.

2. Kał.

a) O-g-ó-l-n-e b-a-d-a-n-i-e. Kał zwierząt roślinożernych i pasze tak zieloną jak i suchą bada i rozbiera się prawie podług jednakowych sposobów; w odnośnym rozdziale są zatem dokładnie opisane odpowiednie metody badania. Tylko odnośnie do oznaczania włókien w kale z względu na obfitą domieszkę żywicowatych ciał żółciowych potrzeba badane ciało wygotować pierwej z wyskokiem, zanim podda się je działaniu rozc. kwasu siarkowego i ługu potasowego. Pamiętać także należy, że mikroskopowe badanie jest bardzo ważne przy ocenianiu składników paszy znajdujących się w kale wydzielonym z ciała w niestrawionym, lecz w mniej lub więcej zmienionym stanie. W tym celu można próbkę do badania przeznaczonego łajna w cieńkim lnianym worku przez dłuższy czas w zimnej wodzie wygniatać, dopóki

się woda mąci i cośkolwiek rozpuszcza. Osad jaki się tworzy po dłuższym czasie w tej cieczy bada się pod mikroskopem z nastojem jodowym na skrobię i prócz tego na trudno lub zupełnie nierozpuszczalne sole, domieszki piaskowe itp.; jasną przesączoną ciecz bada się na cukier, ciała gumowate, kwas mlekowy itp. Z płóciennego worka wyjęty osad pod mikroskopem badany albo natychmiast albo po oddzieleniu z niego za pomocą wyskoku ciał żywicznych, dostarczy również ciekawych szczegółów co do przebiegu procesu trawienia w żyjącem ciele zwierzęcia.

b) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e w k-a-l-e p-r-o-d-u-k-t-ó-w p-o-w-s-t-a-ł-y-c-h s-k-u-t-k-i-e-m p-r-z-e-m-i-a-n-y m-a-t-e-r-y-i. Kał zawiera prawie zawsze pewne ilości produktów przemiany materyi, szczególnie tych, które są c-z-ę-ś-c-i-a-m-i s-k-ł-a-d-o-w-e-m-i ż-ó-ł-c-i. One są więc powodem błędu, jaki powstaje przy obrachowywaniu wsp czynników trawienia, ponieważ one są w rzeczywistości wyższe od tych, jakie można obrachować z składników paszy po odciągnięciu składników kału. To odnosi się szczególnie do produktów przemiany materyi a-z-o-t z-a-w-i-e-r-a-j-ą-c-y-c-h, podczas gdy ciała bezazotowe pozostają w mniejszości (około 1-3% suchego kału) i można je pominąć.

Składniki żółciowe N zawierające rozpuszczają się w eterze (dyslysina) wyskoku (wszystkie składniki prócz dyslysiny i tauryny) i w wodzie (tauryna). Zatem na podstawie dawniejszych doświadczeń Weender'a przysposabia się kolejno, eteryczne, wyskokowe i wodne wyciągi z kału (na powietrzu wysuszonego), w otrzymanych wyciągach oznacza ~~się~~ azot i sumę odciąga się od azotu kału w celu otrzymania reszty rzeczywiście

niestrawionej substancyi azotowej (tz. nukleiny). Przytem trzeba jednak uwzględnić, że wyciąg eteryczny a w pewnej części i wyskokowy zawierają jeszcze zieleń roślinną (chlorofil), która azot zawiera, i że woda prócz tauryny rozpuszcza także inne połączenia azotowe.

Dawniej E. Schulze i M. Märcker wykrywali ilość tauryny w ten sposób, że oznaczali ilość siarki w wodnym wyciągu i z tejże obrachowywali ilość tauryny — tauryna zawiera bowiem 25·60% siarki i 11·2% azotu.

Do oznaczenia produktów przemiany materyi w kale podał Th. Pfeiffer następującą metodę, która opiera się na doświadczeniu Stutzer'a, przy którem zdolność trawienia oznacza się za pomocą sztucznego soku żołądkowego.

W tym celu z ś-w-i-e-ż-e-g-o, z-a-t-e-m n-i-e z s-u-s-z-o-n-e-g-o k-a-ł-u odważa się dobre przeciętne próbki, które odpowiadają przeciętnie 1·5–2·0 g suchego kału, oblewa się je 200 cc roztworu pepsynowego Stützer'a, przyrządzonego z błony śluzowej świeżego żołądka wieprzowego (por. przy końcu „roztwór Nr. 17), wytrawia ~~się~~ przez 24 godzin przy ciepłocie 36–40° C., dolewa ~~co pewien czas~~ w pewnych odstępach czasu (rozc. kwasu solnego o tyle, aby ciecz zawierała w ogóle tylko 1% HCl, poczem przesącza, wymywa wodą a nakoniec wyskokiem i eterem. W pozostałości na sączku wraz z sączkiem — ilość azotu zawartego w sączku, odciąga się; por. przy „paszach" oznaczenie łatwej do strawienia Nh=substancyi — oznacza się N. Po odjęciu w ten sposób rozpuszczonej ilości N od całej ilości N zawartej w kale, otrzymuje się ilość azotu znajdującego się w niestrawionej pozostałości

paszy, względnie nad przez pomnożenie jej liczby 6·25 ilość niestrawionej N_h = substancyi; a przez odjęcie tej ostatniej liczby od ilości N_h = substancyi ($N \times 6 \cdot 25$) pobranej w paszy otrzymuje się rzeczywiście strawioną ilość N_h = substancyi.

Rozumnie się samo przez się, że w ten sposób obrachowane współczynniki trawienia — N strawiony podzielony przez N zawarty w paszy — są rzeczywiście mniej lub więcej wyższe, niż w tym wypadku, gdyby się nie uwzględniało N_f = produktów przemiany materyi a współczynniki trawienia obrachowywane do teraz dla N_f = substancyi bez uwzględnienia produktów przemiany materyi uważać się musi za mniej lub więcej niskie.

Jednakże wydzielone w kale N_k = produkta przemiany materyi ~~xxxxxxxx~~, muszą być w jakikolwiek sposób zastąpionemi przez N_f = składniki paszy i jeżeli dotychczasowy sposób obrachowywania współczynnika trawienia z azotu zawartego w paszy po odjęciu od niego azotu znalezionego w kale, nie jest odpowiednim co do tego, o ile więcej azotu zawartego w paszy w rzeczywistości ulega strawieniu, to jednak z prostej różniczy, jaka wypada przy odejmowaniu N = kału od N = paszy otrzymujemy ilość N_h = substancyi pożywnej i użytkowanej rzeczywiście przez organizm a z której racjonalny gospodarz z jednej strony tak przy produkcyi substancyi mięsnej, jakoteż z drugiej strony dla uzyskania azotu w nawozie.

Nawóz stajenny.

Przy badaniu nawozu stajennego rozbiera się osobna część w wodzie r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-a i n-i-e-r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-a, albowiem próbki wybiera się z ko-

nieczności oddzielnie z obu części i zależy na tem, aby przy ocenianiu nawozu poznać dokładnie składniki tych ciał. Aby otrzymać p-r-z-e-c-i-ę-t-n-ą p-r-ó-b-k-ę nawozu postępuje się najlepiej według następującego sposobu, odpowiadającego także metodzie stósowanej przez G. Kühn'a.

1. B-r-a-n-i-e p-r-ó-b-k-i. Większą ilość nawozu do rozbioru przeznaczonego, przecina się w połowie przez całą głębokość i potem od ściany prostopadłej odcina, o ile możności ostro, pas na 1/3 m szeroki od góry do samego dna wzdłuż całej szerokości lub długości. W tak odciętym pasie rozbija się wszelkie bryły, o ile możności najdokładniej miesza i potem z niego urabia mały, płaski miarowy czworobok na 2/3 m szeroki i długi, a z twardo ubitej masy ~~twardo~~ oddziela ostrym toporem skośne lub proste do ścian pasy na 1/3 m szerokie. W ten sposób otrzymuje się dosyć dokładne przeciętne próbki ważące 2-3 centnarów.

Jeżeli przedsiębierze się próby wypasowe na małej ilości zwierząt, które cały rok na stajni stoją a pod niemi gromadzi się warstwa nawozu mniej lub więcej gruba, to na kilka dni przed zakończeniem doświadczenia potrzeba zaprzestać podścielania i nawóz równo na całej stajni rozrzucić; wierzchnia warstwa nawozu zostanie skutkiem tego dobrze roztratowaną i straci nadmiernie słomiasty charakter. Potem w celu wzięcia próbki oddziela się toporem aż do spodu pas idący w poprzek całej stajni (na 15–32 cm szeroki).

2. P-r-z-e-r-o-b-i-e-n-i-e p-r-ó-b-k-i. Wielką przeciętną próbkę odważa się,

oblewa potrójną ilością wody, miesza dokładnie i pozostawia przez noc. Na drugi dzień cie
zcedza się przez odpowiednio wielkie płótno, pozostałość oblewa się jeszcze raz taką samą
ilością wody, miesza i pozostawia przez pewien czas. Skoro po powtórnem przecedzeniu
ciecz dobrze odcieknie, to pozostałość wysusza się szybko na powietrzu, ciecze dokładnie
miesza, pozostawia je przez pewien czas, dopóki nie odstoją się części nierozpuszczalne
poczem ciecz czystą ściąga lewarkiem, mętną zaś odsącza od osadu. Ciecz lewarkiem
ściągniętą miesza się z otrzymanym przesączem i odważa.

Na sączku pozostały osad suszy się, dodaje do wysuszonej na powietrzu stałej
części próbki nawozu, miesza i odważa.

Pierwotnie odważona próbka nawozu podzieloną została w ten sposób na dwa
części:

A. na część ciekłą i

B. na część stałą tj. na wypłukaną podściółkę.

Część B. wysuszoną na powietrzu odważa się, przesiewa przez sito (od sieczk
przez co odziela się części słomiaste (a) od rozkruszonych, na pół sproszkowanych wydz
lin kałowych (b), które przez rozcieranie proszkuje się jeszcze jednostajniej. Słomę (a
rżnie się na sieczkarni całkiem drobno; z niej równie jak z części b odważa się próbk
odpowiadającą stósunkowi a:b. W ten więc sposób także i z B. otrzymuje się odpowiedni
próbkę przeciętną, którą wysusza się przy 60-70°C., waży ponownie i potem jak najmi
lej rozdrabnia na odpowiednim młynku.

Według okoliczności można też część B. po wysuszeniu na powietrzu i po zważeniu wprost na sieczkę skrajać i po dokładnem wymięszaniu odebrać pewną część z tejże i wysuszyć przy 60-70 °C. W zmielonej, na powietrzu wysuszonej substancyi oznacza się pozostałą resztkę wody przez suszenie przy 105-110 °C. a ilość wody znajdującą się w pierwotnej próbce obrachuwuje się według sposobu podanego przy „zielonej i suchej paszy."

Obie części z nawozu stajennego otrzymane według tej metody, zawierające tak ciała w wodzie rozpuszczalne (A), jakoteż i nierozpuszczalne bada się chemicznie z osobna.

A. Rozbiór wodnego wyciągu.

Zupełny rozbiór wodnego wyciągu z nawozu przeprowadza się w następujący sposób:

1. Z 300-600 g cieczy (odpowiadających 50-100 g wilgotnego nawozu) o-d-k-r-a-p-l-a-n-i-ę przy zachowaniu koniecznych ostrożności prawie 1/3 część i z-u-l-a-t-n-i-a-j-ą-c-y s-i-ę przytem a-m-o-n-i-a-k zbiera do odbieralnika zawierającego miareczkowany kwas siarkowy i potem ilość jego oznacza przez odmiareczkowanie kwasu.

2. Ciecz w retorcie pozostałą mięsza się z 1-2 g ś-w-i-e-ż-o u-p-a-l-o-n-e-j m-a-g-n-e-z-y-i, odkrapla 1/3 część a przekrop zbiera do miareczkowanego kwasu siarkowego i potem przez odmiareczkowanie kwasu oznacza ilość s-t-a-l-e p-o-ł-ą-c-z-o-n-e-g-o a-m-o-n-i-a-k-u.

3. K-w-a-s a-z-o-t-o-w-y. 500 cc wyciągu gotuje się przez czas dłuższy z mle-

kiem wapiennem, sączy, strąca wodnik wapniowy przez wprowadzanie gazu kwasu węglowego, przesącza ponownie, podparowywa na łaźni wodnej aż do małej objętości i roztwo
da w cieczy zawarty kwas arsenowy podług metody Schlösing-Wagner'a za pomocą roztworu chlorku żelazowego zakwaszonego HCl, albo według metody redukcyjnej za pomocą proszkowanego żelaza i cynku (por. przy „nawozach": oznaczenie arsenu pod posłanej kwasu arsenowego. str. 157 i 159).

4. Celem oznaczenia c-a-ł-e-j i-l-o-ś-c-i a-z-o-t-u zabojętnia się 200 g cieczy kwasem fenolo-siarkowym, podparowywa z małą ilością gipsu na łaźni wodnej na szalce Hofmeister'a aż do suchości, ostrożnie rozgniata szalkę wraz z zawartością naparowniczy porcelanowej, całość bez straty wsypuje do kolbki, dolewa, jak przy nawozach zawierających kwas arsenowy, kwasu fenolo-siarkowego i spala według metody Kjeldahl (por. przy „nawozach"). Ilość zaś 200 cc cieczy po zakwaszeniu kwasem fenolo-siarkowym wprost w kolbce szklannej na łaźni wodnej albo nad słabym płomieniem pierwej podparować i po dodaniu większej ilości kwasu fenolo-siarkowego spalić według metody Kjeldahl'a.

Spalanie pozostałości otrzymanej przez wysuszenie wyciągu na szalce Hofmeister'a z wapnem sodowem jest całkiem zbyteczne wobec dogodnej metody Kjeldahl'a.

5. W 200 g pierwotnego wyciągu oznacza się g-o-r-o-w-y k-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y. W tym celu przesyca się ciecz kwasem solnym, ogrzewa, przesącza w razie potrzeby

i strąca jak zazwyczaj chlorkiem barowym w ciepłocie wrzenia. Odsączony dobrze wymyty osad suszy i wyżarza się, potem zwilża małą ilością kwasu azotowego, suszy wreszcie wytrawia w rozcieńczonym kwasie solnym, odsącza i waży po wysuszeniu, wyżarzeniu itd.

6. Resztę wodnego wyciągu z nawozu (4-5000 cc) wysusza się na parownicy na łaźni wodnej, waży c-a-ł-ą i-l-o-ś-ć p-o-z-o-s-t-a-ł-o-ś-c-i i pojedyńcze części tejże rozbiera w następujący sposób:

a. 2-3 g pozostałości suszy się przy 100 °C., potem waży i obrachuwuje zawartą w nich w-i-l-g-o-ć, potem spala części organiczne w niej zawarte przy możliwie niskiej ciepłocie i oznacza c-a-ł-ą ilość p-o-p-i-o-ł-u. W otrzymanym popiele oznacza się kwas węglowy (str. ...); różnica jaka ~~powstaje~~ zachodzi pomiędzy obydwoma ważeniami podaje ilość c-z-y-s-t-e-g-o p-o-p-i-o-ł-u. Jeżeli „surowy popiół" rozłożonym został czystym kwasem azotowym, to w odsączonej cieczy oznaczyć można c-h-l-o-r, którego ilość skontrolować należy jednak według innej metody.

b. W innych 2-3 g n-i-e spopielonej substancyi oznacza się g-o-t-o-w-y k-w-a-s w-ę-g-l-o-w-y.

c. Całą ilość s-i-a-r-k-i znajdującą się obok gotowego kwasu siarkowego, całą ilość c-h-l-o-r-u, równie jak i k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o oznacza się najlepiej w ten sposób, że 2-3 g suchej pozostałości sproszkowanej wsypuje się częściowo do tygielka srebrnego ~~częściowo~~ wśród ciągłego mięszania szpatułką srebrną, w którym znajduje się stop składający się z 6-8 części na wagę wodnika potasowego i z 0·5 cz. saletry i ogrzewa aż do białego za-

ru. Oziębioną masę rozmiękcza się we wodzie i ciecz przesyca ch. cz. kwasem azotowym. Po rozpuszczeniu rozcieńcza się ciecz do pewnej oznaczonej objętości i rozdziela na 3 części.

α) W jednej części, w razie potrzeby przesączonej, oznacza się c-h-l-o-r przez strącenie go w cieczy gorącej azotanem srebrowym i tak długo utrzymuje ją w stanie wrzenia, dopóki się osad nie zbije, potem szybko przesącza, wymywa gorącą przekroploną wodą, chlorek srebrowy po wysuszeniu żarzy w tygielku porcelanowym i wreszcie odważa.

β) Drugą część cieczy wyparowywa się na parownicy do suchości, dolewa HCl, paruje jeszcze raz do suchości, ogrzewa przez pół godziny na łaźni powietrznej (i w ten sposób oddziela kwas krzemowy), poczem rozpuszcza w gorącym rozc. kwasie solnym, przesącza, wymywa i w przesączu strąca k-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y chlorkiem barowym.

Od ilości kwasu siarkowego wynalezionej w ten sposób odejmuje się ilość gotowego kwasu siarkowego (p. 5.) a resztę przerachowuje na s-i-a-r-k-ę organicznie połączoną.

γ) Z trzeciej części oddziela się również kwas krzemowy przez wyparowywanie, pozostałość rozpuszcza się jednak w kwasie azotowym i po przesączeniu i wymyciu sączka oznacza ~~kwas~~ k-w-a-s f-o-s-f-o-r-o-w-y według metody molybdenowej (: por. przy „nawozach").

d. Resztę wysuszonego wyciągu z nawozu spala się przy zachowaniu potrzebnych ostrożności (p. Otrzymanie popiołu z roślin) i w 3 g popiołu oznacza się k-w-a-

k-r-z-e-m-o-w-y, t-l-e-n-e-k ż-e-l-a-z-o-w-y, w-a-p-n-o, m-a-g-n-e-z-y-ę, p-o-t-a-s i s-o-d-ę, postępując przytem według tych samych sposobów, jakie są niżej podane przy rozbiorze popiołu roślinnego zawierającego małe ilości kwasu krzemowego.

B. Badanie części stałej.

Część nawozu nierozpuszczalną we wodzie rozbiera się w ten sposób, jak część w wodzie rozpuszczalną, a to po wysuszeniu i jednostajnem rozdrobnieniu masy.

1. W-o-d-a. W 10 g substancyi oznacza się wilgoć przez wysuszanie przy 110° C. a z tej ilości obrachuwuje się dopiero ilość wilgoci znajdującej się w masie na powietrzu wysuszonej według sposobu podanego przy „zielonej paszy" w rozdziale „pasze".

2. P-o-p-i-ó-ł. 10 g substancyi wysuszonych w powyższy sposób można ostrożnie spalić i oznaczyć ilość popiołu.

W tak otrzymanym popiele oznacza się k-w-a-s w-ę-g-l-o-w-y (jeżeliby się znajdował), równie jak małe ilości c-h-l-o-r-u. Prócz tego oznaczyć w nim można piaskowate domieszki przez wygotowanie części popiołu w kwasie azotowym nierozpuszczalnej z węglanem sodowym i z małą ilością ługu sodowego, podparowanie prawie do suchości, potem wymycie pozostałości kilka razy wodą i odważenie po wyżarzeniu. Zwykłe działanie zgęsz. roztworu węglanu sodowego na pozostałość nierozpuszczalną w kwasach często nie wystarcza, aby całą ilość kwasu krzemowego oddzielić od piaszczystych części składowych. Trzeba jednak pamiętać, że ług sodowy rozpuszcza niekiedy pewną

część ylinkowatej substancyi, dla tego po wydzieleniu kwasu krzemowego, dobrze jest zbadać, czy roztwór nie zawiera jeszcze glinu.

3. A-z-o-A. W celu oznaczenia azotu znajdującego się tutaj, tylko w połączeniu organicznem spala się 1-2 g substancyi według sposobu Kjeldahl'a albo też z wapnem sodowem (por. przy „sztucznych nawozach").

4. S-i-a-r-k-a. Także ilość o-r-g-a-n-i-c-z-n-i-e p-o-ł-ą-c-z-o-n-e-j siarki oznacza się według sposobu podanego pod A. 6. c.) Do tego używa się 3-4 g drobno sproszkowanej substancyi. Gotowego kwasu siarkowego nie uwzględnia się, bo go najczęściej nie ma.

5. C-z-ę-ś-c-i s-k-a-d-o-w-e p-o-p-i-o-ł-u. Równie dokładnie dowarzona ilość substancyi np. 50-100 g zwęgla się z początku wolno i przy możliwie niskiej ciepłocie, poczem ta zwęglona masę zwilża z gęsta roztworem wodnika barowego i po wysuszeniu spala przy bardzo wyższej ciepłocie na popiół. W ogólności przy oznaczaniu i chemicznym rozbiorze popiołu postępuje się tak samo jak z popiołem roślinnym obfitującym w kwas krzemowy (por. „popiół roślinny").

C. Obrachowanie wyników rozbioru na pierwotny nawóz.

Wyniki rozbioru znalezione tak przy części ciekłej A, jakoteż i przy części stałej B. muszą być jeszcze przerachowane na pierwotny zakład nawozu.

1. Cała zawartość wody.

Całą ilość wody w. ilość części stałych zawartych w nawozie obrachowuje się, jeżeli

ba- ilość substancyi suchej znalezionej w wodnistej części nawozowej A. (podług A. 6. a) z dolicze-
niem do niej lotnego węglanu amonowego, oznaczonego podług A. 1. doda się do ilości suchej substancyi
ze- zawartej w całej stałej części B. (a + b; por. pod 2„ Przerobienie próbki "str. ....) i odejmie
wa tę sumę od całej ilości do rozbioru użytego nawozu.

Przykład. Ciężar całej próby nawozu = 110·9 kg, po rozmieszczeniu w wodzie = 310·
chi 5 kg. Ciężar wysuszonej i wyprażonej podściółki (B.) natychmiast po wyprażowaniu
ro- = 104·0 kg; ciężar zatem gnojówki A. = 310·5 − 104·0 = 206·5 kg.

Jeżeli gnojówka zawiera:

ciał rozpuszczalnych w ogóle	3·90 %	{ 1·295 % ciał mineralnych. 2·605 % ciał organicznych.
lotnego amoniaku	0·0302 %	
to ciężar suchej substancyi wynosi	3·9302 %	

bezwzględna cała sucha substancya $\frac{3{\cdot}9302 \times 206{\cdot}5}{100} = 8{\cdot}1150$ kg.

Pozostałość B. ważąca po wysuszeniu na powietrzu 23·74 kg; przez bezpośrednie
jej otrzymuje się:

a) 11·79 kg stałych części zawierających 81·64 % suchej substancyi =
9·62 kg suchej substancyi

b) 11·95 kg kruchej masy zawierającej 80·72 % czyli 9·645 kg suchej substancyi.

W 110·9 kg pierwotnego nawozu mamy zatem:

		suchej substancyi:
w cieczy nawozowej A.		8·1159 kg
w części stałej B.	a) części stałych	9·6206 „
	b) rozkruszonej masy	9·6·450 „
	razem	27·3809 „

= 24·69 % suchej substancyi czyli 75·31 % wody.

2. Inne części składowe.

Inne części składowe obrachowuje się w ten sam sposób.

Z stałej części B. (a i b) nawozu po rozdrobnieniu słomiastej części a dowiaduje się, że próbki w stósunku jak 11·79 : 11·95, mieszano, mielo dopiero po wysuszeniu przy 60-70° C i zmielona masę dalej badano w sposób powyższy. Jeżeli przyjmujemy, że mieszanina ta z części B. wydała:

	wysuszona na powietrzu	bezwodna	zatem w całej ilości suchej substancyi
wody	4·65 %	—	9·62 × 9·45 = 19·265 kg.
azotu	0·243 „	2·263 %	0·0507 kg.
ciał mineralnych	2·23 „	2·41 „	0·3653 „
kwasu fosforowego	0·246 „	0·267 „	0·0504 „
potasu	0·051 „	0·055 „	0·0106 „

Dalej ze roztworu nawozowego A. zawiera:

	odsetek	zatem w 206·5 kg cieczy nawozowej
rozpuszczalnych ciał mineralnych	1·295 %	2·6742 kg.
całej ilości azotu	0·232 %	0·4791 „
z tego jako lotny amoniak	0·0302 „	0·0624 „
„ „ potrącony amoniak	0·0121 „	0·0250 „

„ kwas azotowy 0·0089 „ 0·0184 „

kwasu fosforowego 0·109 „ 0·2251 „

potasu 0·3197 „ 0·6443 „

Do podług tego znajduje się:

	w 110·9 kg badanego nawozu, kg	zatem w 100 kg naturalnego nawozu dosełek:
wody	83·5191 x)	75·31
czyli suchej substancyi.	27·3809 xx)	24·69
ciał mineralnych (A. + B.)	3·0395	2·74
ciał organicznych (przez różnicę xxx)	24·3414	21·95
całego azotu (A. + B.)	0·5298	0·478
w tem rozpuszczalnego w pełni (A.)	0·4791	0·432
w tem jako lotnego amoniaku (A.)	0·0624	0·055
„ „ protoplazmowego „ (A.)	0·0250	0·023
„ „ kwasu azotowego (A. + B.)	0·0184	0·017
kwasu fosforowego (A. + B.)	0·2755	0·248
potasu (A. + B.)	0·6549	0·591.

Powyższy sposób badania nawozu, przy którym rozdziela się nawóz na pomocą wody na dwie części (A. część ciekłą i B. masę słomiastą) jest bardzo uciążliwy i zabiera wiele czasu. Nie da się jednak innym zastąpić, jeżeli słoma jest używaną na podściółkę, bardzo jest bowiem słomę tak rozdrobnić, aby przy użyciu mniejszych ilości nawozu

x) 110·9 − (8·1159 + 9·6·200 + 9·6·450) = 110·9 − 27·3809 = 81·5191 kg.

xx) Sucha substancya = A. + B. (a i b) = 8·1159 + 9·6200 + 9·6450 = 27·3809 kg.

xxx) 27·3809 − 3·0395 = 24·3414 kg.

otrzymać można było dostateczne dobre próbki przeciętne. Jeżeli za podściółkę służy ~~torf~~ t-o-r-f, odpadki czyli r-o-z-d-r-o-b-n-i-o-n-a s-ł-o-m-a albo gdy nawóz jest dobrze przegnitym, to można go też wprost używać do badania, ponieważ wtenczas przez wycięcie większych sześcianów z niego i przez posiekanie tych pojedyńczych prób tasakami albo toporem albo ostrą łopatką można nawóz w odpowiednio wielkiej kadzi o tyle rozdrobnić, że także mniejsze próbki od 200 do 1000 g dać mogą dobrą przeciętną próbkę.

a. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e w-o-d-y i l-o-t-n-e-g-o a-z-o-t-u. Około 500–1000 g jak najdrobniej rozsiekanego nawozu przesusza się na płaskiej parownicy porcelanowej przy 50–60 °C., waży ponownie, miele i dalej bada co do zawartości wody, popiołu itd. w sposób podany przy „paszy zielonej" (p. t.).

Drugą ilość, około 200–300 g najdrobniej posiekanego nawozu wkłada się do obszernej flaszki i oznacza w nich lotny azot zawarty w amoniaku w sposób podany przy „paszy kiszonej." Ilość jego dolicza się do znalezionej suchej substancyi.

W tej samej próbce według str. .... oznaczyć można połączony amoniak (przy dodaniu wody i palonej magnezyi).

b. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-a-ł-e-g-o a-z-o-t-u. Z masy, o ile możności najlepiej rozdrobnionej odważa się mniej więcej 200 g i częściowo tłuczkiem rozciera w parownicy porcelanowej z kwasem siarkowym, przeznaczonym do oznaczenia azotu podług metody Kjeldahl'a. Parownicę i tłuczek należy poprzednio odważyć. Roztarcie na gęstwę częściowo dodawanego nawozu przyspiesza się przez silne ogrzewanie parownicy. Na

200 g nawozu przypada około 150–200 cc kwasu siarkowego. Jeżeli kwas azotowy znajduje się w większej ilości, to kwas siarkowy rozcieńcza się do połowy kwasem fenolo-siarkowym (por. „nawozy"; oznaczenie kwasu azotowego). Po zlaniu odważa się całą gęstą, papkowatą masę i z niej wśród nieustannego mieszania za pomocą łyżki porcelanowej odważa się do kolbki 20–40 g, odpowiadających 2–3 g suchej substancyi nawozowej. (5 g ilość)

Odważać nad rtęcią na lekkiej wadze, która dokładnie wykazuje jeszcze 1 cg; większa dokładność byłaby zbyteczną wobec tak wielkiej masy ciężkiej substancyi. Później dodaje się 10–15 cc kwasu siarkowego Kjeldahl'a (por. kwasu fenolo-siarkowego) i ogrzewa początkowo nad małym płomieniem, dopóki cała ilość wody nie wyparuje a następnie w zwykły sposób nad silnym płomieniem, dopóki ciecz nie odbarwi.

Jeżeli odważyliśmy np. 200 g nawozu a ciężar gęstwy = 650·55 g, to 1 g tejże = 0·3074 g nawozu; jeżeli z papkowatej masy odważyliśmy 21·25 g, odpowiadających (21·25 × 0·3076 =) 6·5322 g nawozu i w nich znaleźliśmy 0·2318 g N, to nawóz zawiera 0·431 % całego N.

Oznaczenie azotu w gęstej papkowatej masie wypada nawozie bardzo dokładnie.

D. Gnojówka.

Z stałem odpływającą gnojówka i inne ciecze nawozowe rozbiera się w ogólności jak ciecz nawozową (str. przy „nawozie," albo jak „mocz", str. ....).

W ogólności dostatecznem jest oznaczyć cały azot, azot zawarty w amoniaku wz. w kwasie azotowym, potas i kwas fosforowy.

1. Cały azot: por. str. ....

2. Azot w amoniaku zawarty: por. str. ....

3. Azot w kwasie azotowym zawarty: por. str. ....

4. Popiół, potas i kwas fosforowy: por. str. ...., wz. pod „popiół roślinny."

5. Sucha substancya: por. str. ....

Środki używane na podściółkę i do przechowywania nawozu.

I. Podściółka, słoma, torf itp.

Do podścielania w stajniach używa się: s-ł-o-m-y i wszelkiego rodzaju odpadków słomiastych, l-i-ś-c-i, w-i-ó-r, t-o-r-f-u, m-c-h-u, w-r-z-o-s-u i d-a-z-n-i (wz. z-i-e-m-i.

Przy badaniu ich rozchodzi się prawie wyłącznie o oznaczenie ich s-i-ł-y d-o n-a-s-i-ą-k-a-n-i-a w-o-d-ą. Grubsze materyały jak słomę, mech i wrzos kraje się w tym celu na sieczkę długą na 15-30 cm, torf rozskubuje się, ziemiste ciała rozdrabnia i z materyałów dokładnie zmięszanych wybiera się dobre przeciętne próbki.

Przysposobienie dobrej próbki przeciętnej nie jest łatwem przy podściółkach a szczególnie przy podściółce torfowej. Podściółka torfowa przyciąga bardzo szybko wilgoć z powietrza, pojedyńcze próbki należy zatem wybierać z ś-r-o-d-k-a k-i-l-k-u brył po rozkrajaniu lub rozbiciu ich na pół, lub po oskrobaniu warstwy zewnętrznej na 25-30 cm. Z 3 miejsc każdej bryły i co najmniej z 3-4 brył wybiera się poszczególne próbki, te 9 wz. 12. poj. próbek mięsza się razem i 1/4 - 1/2 kg tej mięszaniny wsypuje do suchych, szczelnych naczyń blaszanych i posełа do rozbioru.

1. Oznaczenie wody.

5-10 g masy dobrze zmięszanej suszy się w wiadomy sposób aż do stałego ciężaru przy 105-110 °C. Ilość wody oznacza się zawsze w dwóch próbkach torfu. Dobra podściółka torfowa nie powinna zawierać więcej jak 20-25% wody.

2. Oznaczenie zdolności napawania się wodą.

Zwykle oznaczenie to przeprowadza się w ten sposób, że na szalce napawa się przez czas dłuższy pewną odważoną ilość ciała dostateczną ilością wody, poczem odlewa nadmiar wody albo przez wilgotny sączek papierowy albo przez lejek lekko watą szklanną zatkany, w czasie tym taflą szklanną przykryty, a masę napojoną wodą odważa szybko w nakrytej, poprzednio odważonej szalce.

O wiele lepiej jest postępować według sposobu używanego na stacyi doświadczalnej dla borowiny, udzielonego przez p. Dr. Br Tacke'go w celu ogłoszenia go na tem miejscu:

10 g rozgniecionej i dobrze wymięszanej próbki ogrzewa się z wodą aż do silnego zawrzenia, w celu zupełnego wypędzenia powietrza i dokładnego zwilżenia masy. Bardzo zeschłe próbki woda przenika bardzo trudno, ułatwić to zaś można przez dodanie kilku kropel NH_3.

Sześcian zrobiony z grubej siatki drucianej z jednego boku otwarty, o pojemności mniej więcej 1 l (boki po 10 cm) wyściela się szczelnie po bokach i na dnie bibułą do sączenia, wstawia do głębokiej szalki i dokładnie zwilża wodą tak bibu-

tę jako też i siatkę drucianą. Skoro po pięciu minutach woda dobrze ocieknie, odważa się sześcian wraz z trójnożkiem na którym jest umieszczony i z szalką podstawioną. Próbkę torfu dobrze przez rozgotowanie wodą napojoną wlewa się po oziębieniu do sześcianu i po upływie pięciu minut, po odcieknięciu wody, odważa się ponownie wraz z szalką. Przyrost na wadze równa się ciężarowi próbki torfu i ciężarowi wody przez niego ~~pochłonionej~~ przytrzymanej.

Do robienia sześcianów z siatki drucianej — przynajmniej do badania takich gatunków torfu ~~tj. takich~~, które zawierają tylko małe ilości części ziemistych — używać można delikatnej gazy drucianej, używanej do sit ~~przy~~ do fosfatowej mąki Thomas'a; podobne sześciany niekoniecznie potrzeba wyścielać bibułą, ona nawet przeszkadza szybszemu odciekaniu wody, lecz należy jedynie tego przestrzegać, aby siatki nigdy nie potłuścić, ponieważ taka nie napawa się dokładnie wodą.

Zdolność materyału do napawania się wodą zaczyna się rachować powyżej 20%.

Jeżeli przyjmiemy, że podściółka torfowa zawiera 28·45% wody czyli 71·55% suchej substancyi, to 10 g jej = 7·155 g suchej substancyi przytrzymują tyle wody, że po nasyceniu ważą 78·8145 g; 7·155 g suchej substancyi torfowej przyjmują zatem 78·8145 − 7·1550 g = 71·6595 g wody, zatem 100 g suchej substancyi torfowej przytrzymują $\frac{71·6595 \times 100}{71·55} = 1001·5$ g wody czyli torf zawierający 80% suchej substancyi przybiera $\frac{1001·5 \times 80}{100} = 8012$ g wody tz. jedna część na wagę torfu bezwodnego pochłania 8·01 krotną

ilość wody.

Zdolność napawania się wodą dla badanej podściółki torfowej, zawierającej 28·45% wody obrachuwuje się na 100 cz. podściółki na ($\frac{71·55 \times 1001·5}{100}$ =) 716·6 g; to znaczy, że 1 cz. torfu na wagę może przytrzymać 7·17 cz. wody.

3. Oznaczenie azotu.

Ilość azotu oznacza się w 2 g sproszkowanej próbki pośredniej zazwyczaj według metody Kjeldahl'a (por. przy „nawozach"); albo większą ilość torfu lub innej podściółki wysusza się najpierwej przy 50–60 °C., odważa jeszcze raz, proszkuje na młynku (por. przy „paszy"), odważa do rozbioru 2–3 g proszku i znalezioną ilość azotu obrachuwuje na substancyę na powietrzu wysuszoną, tj. zawierającą pierwotną ilość wody; lub wreszcie postępuje się według sposobu podanego pod b na str. .....

4. Oznaczenie popiołu i piasku.

5–10 g dobrze wymięszanego wz. rozdrobnionego materyału spala się w zwykły sposób (por. przy „gruntach borowinowych" wz. przy „popiele roślinnym") i w razie potrzeby oznacza w popiele ilość piasku i gliny w ten sposób, że rozpuszcza się popiół w gotującym się kwasie solnym, przesącza, sączek wymywa, osad z sączka spłukuje do szalki, wygotowuje dobrze z roztworem węglanu sodowego, przesącza przez ten sam sączek, wymywa i pozostałość po wysuszeniu żarzy i odważa.

Dobra podściółka torfowa nie powinna zawierać więcej nad 2% piasku.

Inne części składowe w popiele oznacza się jak ~~przy~~ w „popiele roślinnym"; (p. tamże).

5. Ocenienie podściółek.

Wartość podściółek zawisła w pierwszej linii od zdolności pochłaniania wody, dalej wreszcie od natury ich tj. czy układają się twardo lub pulchnie pod zwierzętami wz. w dołach nawozowych. Im ściślej części ich układają się na sobie, im mniej zawierają w sobie powietrza, czyli im mniej dojść może powietrze do ich wnętrza, tem lepiej konserwuje się nawóz, ponieważ o tyle więcej traci się azotu wz. organicznych ciał, o ile więcej powietrza dochodzi do nawozu. Z tego powodu zarzucić należy używanie grubołodygowych, twardych podściółek jak np. wrzosu, łodyg kartoflanych itd. wreszcie wszystkich ziemistych podściółek, ponieważ za wiele dopuszczają powietrza a łodygi wrzosowe trudno się rozkładają, podobnie jak i trociny.

W ogólności zbite układanie się nawozu idzie w parze z zdolnością pochłaniania wody tz. im niższą jest ta zdolność, tem pulchniej układa się nawóz i odwrotnie.

Przy rozstrzyganiu pytania, czy b-o-r-o-w-i-n-a nadaje się do robienia p-o-ś-c-i-ó-ł-e-k t-o-r-f-o-w-y-c-h, pamiętać należy, że warstwy jednej i tej samej borowiny w pewnej głębokości wykazują w różnych miejscach skutkiem szybkiej przemiany bardzo często znaczne różnice w swoim składzie. Najlepiej jest zatem na wielu miejscach płaszczyzny zrobić profile na całej wysokości warstw zasługujących na uwzględnienie i pojedyńcze warstwy zewnętrznie pomiędzy sobą się wyróżniające zbadać oddzielnie.

Według zewnętrznej właściwości próbki, z resztek tych roślin, z których pokła

dy powstały, podług stopnia zbutwienia, można już z góry wnioskować o użyteczności boro-
dy, winy. Jakem im borowina jest mniej rozłożona, tem wyższą posiada zdolność do pochłania-
nia wody i tem mniej dopada pyłu przy przerabianiu jej na podściółkę torfową. Na ostat-
niej okoliczność trzeba szczególniej zwracać uwagę przy próbach torfu krajowego.

II. Środki konserwujące nawóz.

W celu zatrzymania azotu w nawozie czyli w celu ustrzeżenia się straty azotu
w nawozie bywają niekiedy używane: gips, superfosfatgips, tj. zbrązowany gips, zawierający
wolny w wodzie rozpuszczalny kwas fosforowy, fosfatgips (reszta pozostała po wytrą-
ceniu przy otrzymywaniu tr. podwójnego superfosfatu), dalej kainit, kizeryt,
witryol żelaza a do gnojówki kwas siarkowy zawierający kwas fosforowy.

Co do b-a-d-a-n-i-a tych ciał jako podściółek i jako środków do konserwowania użyt-
kowanych pod. odpowiednie rozdziały przy „nawozach".

D-z-i-a-ł-a-n-i-e ich polega na tem, że one z jednej strony jak np. wolny kwas wią-
że wprost amoniak, albo jak gips, kainit i kizeryt przez zamianę na węglan wapniowy
np. i trudno lotny siarczan amonowy przytrzymują ulatniający się łatwo węglan amo-
nowy jak np. $CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$, gdy z drugiej strony, jak wolny
kwas fosforowy, kainit, kizeryt i witryol żelaza jako środki antiseptyczne powstrzy-
mują gnicie i przeto zapobiegają utracie azotu.

Z tego powodu jednak kainit, kizeryt i witryol żelaza najmniej nadają się
jako podściółki, bo gospodarz pragnąć tylko może, aby nawóz rozkładał się w celu szyb-

szego działania; te trzy sole mogą również szkodliwie działać w razie zranienia i na otwarte rany u zwierząt, przyczem jeszcze i witryol żelaza ma to do siebie, że podług okoliczności szkodliwie działa na rośliny.

Gips zaś działa wtenczas tylko korzystnie, gdy nawóz zabezpieczonym jest równocześnie od dostępu powietrza. Jeżeli do gipsowanego nawozu ma dostęp powietrze, to gips działa wtenczas nawet szkodliwie, ponieważ utworzony węglan wapniowy potęguje utlenianie się organicznej, N zawierającej substancyi a tem samem zulatnianie się azotu; gdyż według robionych w tym celu doświadczeń strata na azocie idzie w równej linii z ilością utworzonego kwasu azotowego, tz. im więcej tworzy się kwasu azotowego, tem więcej traci się azotu.

N-a-j-l-e-p-s-z-y-m ś-r-o-d-k-i-e-m k-o-n-s-e-r-w-u-j-ą-c-y-m nawóz jest zatem n-a-j-d-o-k-ł-a-d-n-i-e-j-s-z-e o-d-c-i-ę-c-i-e p-o-w-i-e-t-r-z-a tz. ochranianie od dostępu powietrza, równie jak zabezpieczenie od deszczu i słońca.

Przy zastósowywaniu tych środków konserwujących potrzeba brać na uwagę, czy są do nabycia po cenach umiarkowanych, przy wysokich bowiem kosztach przewozu nie opłacają się już wcale (por. König: Wie kann der Landwirt den Sickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten u. vermehren? Berlin 1887. str. 122-125.).

Sztuczne nawozy.

Ogólne metody badania.

A. Oznaczenie azotu.

I. Cały azot.

1. Metoda Will=Varrentrapp'a.

Przytaczam tu metodę Will=Varrentrapp'a jakoteż i Dumas'a mimo że są rzadko używane od czasu wprowadzenia metody Kjeldahl'a (Nr. 3). Metodę z wapnem sodowem cz. Will-Warrentrapp'a można wszędzie zastósować, prócz tych wypadków gdzie ciała zawierają kwas azotowy. W celu zrobienia doświadczenia rurę szklanną, z trudno topnego szkła, na 30-35 cm długą, na 12 mm szeroką, wyciągniętą na jednym końcu śpiczasto i do góry skośno w tem miejscu zagiętą i zatopioną napełnia się na kilka cm wysoko ziarnistym, azotu nie zawierającym i podczas żarzenia nie stapiającem się wapnem sodowem, poczem do niej wsypuje 1-2 g substancyi dokładnie zmięszanej z sproszkowanem wapnem sodowem, wreszcie warstwę na 4 cm wysoką wapna sodowego w ziarnkach, zatyka czopkiem z asbestu, lekko wstrząsa dla utworzenia przewodu i za pomocą korka lub zatyczki kauczukowej łączy najlepiej z U rurką kulistą Peligot'a, do której wlewa się miareczkowanego kwasu siarkowego.

Rurę wkłada się do pieca do spalania, ogrzewa najpierwej część przo-

dnią na 4 cm długą, poczem ogrzewanie posuwa ku tyłowi i w dalszej części postępuje jak przy zwykłym rozbiorze elementarnym. Po spaleniu i po ostudzeniu rury ucina się ostro wyciągnięty koniec rury i po zgaszeniu płomieni wz. usunięciu ognia przepuszcza się przez rurę strumień powietrza, aby całą ilość amoniaku przeprowadzić do kwasu. Poczem zawartość odbieralnika wylewa się na szalkę porcelanową i nadmiar kwasu odmiareczkuwuje wodnikiem sodowym albo lepiej barowym, przyczem nastoju kochenilowego albo lakmusowego używa jako ukaziciela. Fenolftaleina i kwas rozolowy nie nadają się tutaj zupełnie.

Jeżeli potrzeba oznaczać ilość azotu w większej liczbie próbek, to ciała badane spala się w żelaznej rurce w strumieniu wodu, przyczem mięszaninę substancyi i wapna sodowego wsypuje się do łódek zrobionych z blachy żelaznej.

Przy rozbiorze ciał bardzo bogatych w azot korzystnie jest domieszać troszkę ch. cz. cukru. Podczas mięszania substancyi z wapnem sodowem na szalce porcelanowej unikać potrzeba silnego ugniatania; jeżeliby zaś w razie obecności soli amonowych albo przy rozbiorze ciał wilgotnych zachodziła obawa utraty pewnej części amoniaku, to mięszaninę należy wprowadzić do rury za pomocą śrubowato zwiniętego drutu; — w takim razie wsypuje się do rury najpierwej warstwę grubo~~go a nie warstwę~~ ziarnistego a nie miałkiego wapna sodowego, potem dopiero substancyę i na nią znowu warstwę miałkiego i nakoniec grubszego wapna sodowego, przyczem pozostawia się wolną przestrzeń na 7–10 cm, wkłada zatyczkę asbestową, zatyka szklanną rureczką, na wewnątrz cokol-

wiek zwilżoną i dopiero teraz miesza substancye z miałkiem wapnem sodowem przez obracanie i przechylanie rury na dół i do góry. W ten sposób unika się ~~nie~~ zulatniania się amoniaku. Jeżeli badane ciało jest ciekłe, to do rury wkłada się je w zalanych kulkach szklannych pomiędzy sproszkowane wapno sodowe, przyczem rura musi być znacznie dłuższą.

Zamiast Peligot'a U=rurki używać także można przyrządu kulistego Varrentrapp=Will'a albo Arendt=Knop'a albo też odbieralnika T. Volhard'a.

Zamiast miareczkowanego kwasu siarkowego można do odbieralnika nalać także i kwasu solnego, a po spaleniu ciecz z odbieralnika wypłukaną, wyparowywać z czystym chlorkiem platyny, odważyć chlorek platyny i amonu, albo je wyżarzyć i odważyć metaliczną platynę. Jeżeli obok amoniaku utworzyły się lotne zasady azot zawierające, to chlorku platyny i amonu nie można odważać, lecz należy azot oznaczyć przez miareczkowanie, albo przez zważenie platyny po wyżarzeniu chlorku platyny i amonu.

Według porównawczych badań U. Kreusler'a metoda z wapnem sodowem przy pewnych ciałach (zawierających mléko i proteinę) daje wyniki zawsze niedokładne tj. za niskie w porównaniu z metodą Dumas'a. Jednak mimo tego że te różnice częściowo zmniejszyć można przez pewne zmiany (np. przez używanie żelaznych rur, wilgotnego strumienia gazu wodu, zmięszanie świeżego mléka bezpośrednio z wapnem sodowem itp.), to jednak w celu otrzymania pewniejszych wyników polecić mogę jednę z metod poniżej podanych, a z tych metoda Kjeldahl'a

z powodu swej pojedyńczości przewyższa o wiele metodę spalania z wapnem sodowem.

2. Metoda Dumas'a.

W prawdzie stósować ją można przy rozbiorze każdego ciała, jest jednak połączona z wielu trudnościami.

Przy robieniu doświadczenia do szklannej rury do spalania, na jednym końcu zatopionej, na 70-80 cm długiej wsypuje się najpierwej warstwę na 15-20 cm wysoką czystego i suchego dwuwęglanu sodowego albo magnezytu, potem warstwę czystego tlenku miedziowego na 4-6 cm wysoką, na to najdokładniejszą mięszaninę odważonej substancyi i tlenku miedziowego; wreszcie warstwę ziarnistego tlenku miedziowego, wysoką na 20-30 cm i nakoniec pozostałą część rury wypełnia wiórami z metalicznej miedzi. Rurę łączy się z rurką do prowadzenia gazu, przez lekkie uderzania robi się przewód w rurze, umieszcza ją w piecu do spalania a rurę do odprowadzania gazu zanurza się w wannie napełnionej rtęcią. Z początku ogrzewa się część z dwuwęglanem sodowym, aby za pomocą kwasu węglowego wypędzić powietrze. Poczem w wannie z rtęcią nad zagięciem rurki odprowadzającej ustawia się odwróconą i rtęcią napełnioną buretę opatrzoną podziałką i wpuszcza do niej za pomocą pipety kilka cc zgęsz. roztworu wodnika ~~[illegible]~~ potasowego. Wtedy ogrzewa się dopiero metaliczną miedź, potem warstwę CuO i nakoniec ogrzewanie posuwa powoli ku tyłowi. Po skończonem spaleniu ogrzewa się jeszcze resztę dwuwęglanu sodowego przez co całą ilość azotu ~~[illegible]~~ kwas węglowy do burety wypędza. Gdy przez ostrożne kłócenie (cieczy w burecie tug) pochłonie całą ilość kwasu węglowego, wstawia się buretę do wielkiego naczynia z wodą i odcina przez to całą ~~objętość~~ ilość azotu od powietrza atmosfery-

nego, potem pozostawia przez pewien czas aż do wyrównania się ciepłoty i wody w naczyniu i naczynie doprowadza do jednakowego poziomu. Potem obserwuje się objętość gazu, ciepłotę wody i stan barometru, sprowadza się odczytaną objętość gazu na 0° i 760 mm ciśnienia powietrza i obrachowuje ciężar azotu z wiadomej objętości z uwzględnieniem prężności pary wodnej (por. tablicę Dietrich'a do oznaczenia ciężaru jednego cc azotu, tabl. II. przy końcu.)

M. Greußler podał cały szereg poprawek do tej metody, z których główniejsze są następujące:

aby powietrze o ile możności zupełnie usunąć z rury do spalenia, używa Greußler kwasu węglowego i w rurze wypełnia próżnię za pomocą pompki powietrzno-rtęciowej, która do obsługi swej potrzebuje znowu pompki wodnej.

Aby otrzymać kwas węglowy o ile możności czysty i w dostatecznej ilości, wypełnia się go w (mającym wiele zalet) przyrządzie U z s-k-o-p-i-o-n-e-g-o węglanu sodowego za pomocą kwasu siarkowego silnie rozcieńczonego, i w ten sposób otrzymuje gaz, który zawiera tylko 1/5000 powietrza. Bez dopuszczenia równocześnie powietrza można z przyrządu wydalać zużyty kwas siarkowy, równie jak i w tych samych okolicznościach na nowo nalewać.

Ten sam cel osiąga się także i bez użycia próżni, po prostu przez wprowadzanie naprzemian kwasu węglowego i ostrożne ogrzewanie, przy czem jednak ciepłota nie powinna przekraczać 1000° C.

Aby zupełne spalenie łatwiej przeprowadzić, zamiast proszku tlenku miedziowego używa Kreüster a-s-b-e-s-t-u pokrytego t-l-e-n-k-i-e-m m-i-e-d-z-i-o-w-y-m; z takiego bowiem asbestu można o wiele łatwiej wypędzić powietrze niż z proszkowanego tlenku miedziowego.

Również zamiast metalicznej miedzi używa on asbestu powleczonego miedzią, który lepiej przytrzymuje nadmiar tlenu i bez porównania lepiej redukuje niektóre tlenki azotu od opiłków i wiór miedzianych.

Aby spalenie bezwarunkowo bez straty przeprowadzić tz. aby przy rozbiorze uniknąć minus powstającego przez niedopalenie resztek węgla zawierającego azot, wytwarza się (przed substancyą) tlen w mosiężnej łódeczce z mięszaniny przyrządzonej z 1 objętości topionego i potem sproszkowanego chloranu potasowego i z 1·5 obj. miałkiego CuO. 3·0 g chloranu potasowego wystarczają zazwyczaj do jednego spalenia.

Spalenie przeprowadza się w szklannej rurze, z obu końców otwartej, na 115 cm długiej i na 4 mm szerokiej, która prawie w środku swej długości ma zatyczkę (a) z asbestu powleczonego tlenkiem miedziowym, który z l-e-w-e-j s-t-r-o-n-y zatyka się z krótką warstwą ziarnistego tlenku miedziowego a potem z główną warstwą asbestu powleczonego tlenkiem miedziowym; (cała długość od a do b wynosi około 28 cm

Fig. 13.

Za nim następuje warstwa metalicznej miedzi wązka lecz zbita, potem warstwa asbestu powleczonego miedzią (cała długość ich od b do c około 14 cm) i nakoniec przed

niemi (c-d około 6 cm) asbest z CuO. Aby uniknąć zbytniego zbicia się tych materyałów do siebie przed nasypywaniem lewej połowy rury od a do d wsuwa spirale z drutu miedzianego i pomiędzy nie wsypuje dopiero powyższe materyały. Jeżeliby mimo to pewna warstwa była za nadto ubita, to ~~aby złemu zaradzić~~ wystarcza lekko poruszyć śrubowato zwinięty drut.

Na p-r-a-w-o wsuwa się łódkę (S) zrobioną z mosiężnej blachy o grubości kartonu, potem cylinder z siatki platynowej wypełniony asbestem, który jest pokrytym tlenkiem miedziowym (P) i nakoniec drugą mosiężną łódkę z mięszaniną wywięzującą tlen.

Do ogrzewania rury na przestrzeni m-n służy piec B-u-n-s-e-n'a-E-r-l-e-n-m-e-y-e-r'a o płaskich palnikach; łódkę z mięszaniną tlenową ogrzewa się za pomocą zwykłej lampki gazowej.

W celu zabezpieczenia rury od krzywienia się przy rozgrzewaniu i studzeniu umieszcza się ją w pancerzu z blachy mosiężnej, zachodzącym do 4/5 jej szerokości, co umożebnia też zaglądanie do niej; w obec pancerza zbyteczną jest ~~pierwotna~~ pierwej używana rynienka przy piecu. Rura napełniona w powyższy sposób służyć może do całego szeregu oznaczeń. Po skończonem spaleniu potrzeba tylko odmienić obie łódeczki. Gdyby asbest powleczony miedzią po pewnym szeregu rozbiorów był już za nadto utlenionym, to można bardzo łatwo odtlenić go za pomocą wodu. Tlen wytwarzany przy końcu spalania doprowadza warstwę asbestu powleczonego tlenkiem

miedziowym do pierwotnego stanu. Jeżeli rura w miejscu gdzie łódka stoi, stanie się nie przeźroczystą, to zmywa się ją wilgotną szmatką przymocowaną do pręcika.

Gdy rura do spalania jest już napełnioną, to z lewej strony łączy się ją z długą rurką do odprowadzania gazu służącą, mającą kilka elastycznych zagięć. Koniec jej dochodzi do wanienki z rtęcią pod zbiornik, składający się z walcowatego lejka i z dokładnie kalibrowanego naczynia do mierzenia, które połączone jest z lejkiem przez otwór znajdujący się w zatyczce kauczukowej. Lejek walcowaty kurkiem opatrzony służy do mierzenia kwasu węglowego przy spalaniu spotrzebowanego w tym celu, aby módz tę choć tak małą ilość powietrza odciągnąć jeszcze od objętości azotu. Naczynie do mierzenia użyte może być wygodnie połączonem jeszcze z ługiem potasowym albo też z buretą. Z prawej strony łączy się rurę z przyrządem do wywięzywania kwasu węglowego jako też i z pompą powietrzną.

Skoro już wszystko w ten sposób jest przygotowane, wypompuwuje się powietrze, bada się jeszcze raz czystość kwasu węglowego i rozpoczyna spalanie.

Odnośnie do otrzymywania ciał potrzebnych przy takiem doświadczeniu, podaje U. Kreusler następujące wskazówki:

a) W-ę-g-l-a-n s-o-d-o-w-y. Czysty węglan sodowy miesza się z 1/5 – 1/3 cz. czystego węglanu potasowego, wysusza, suchą mięszaninę stapia się na szalce platynowej i stop wylewa do rurki żelaznej (gazowej) na 2–3 cm szerokiej, przeciętej w podłuż i przed nalewaniem ściśniętej drutem a zatkanej do dołu czopkiem

żelaznym; tak otrzymany walec sodowy rozbija się potem na odpowiednie kawałki albo przecina za pomocą piłki.

b) K-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y otrzymuje się przez zmięszanie 2 obj. zgęsz. ch. cz. kwasu siarkowego z 3 obj. wody. W celu wypędzenia powietrza gotuje się przez pewien czas albo mięszaninę albo co jeszcze lepiej ~~przegotowuje się~~ samą wodę, poczem wrzącą wodę wlewa na obszerną szalkę i początkowo bardzo wolno, potem zaś szybciej dolewa do niej ~~kwas siarkowy~~ odpowiednią ilość kwasu siarkowego.

c) A-s-b-e-s-t powleczony t-l-e-n-k-i-e-m m-i-e-d-z-i-o-w-y-m. Dobry (ani nie krótko, ani nie zbyt długo włóknisty) asbest macza się w azotanie miedziowym i potem wyżarza. Albo też, co jeszcze lepiej, rozpuszcza się 150 g witryolu miedzi w 400 g gorącej wody, do tego roztworu wkłada 50 g lekkiego asbestu i podparuwuje wodę wśród ciągłego mięszania z początku nad wolnym ogniem, potem na łaźni wodnej, dopóki masa jest jeszcze wilgotną. Teraz przenosi się ją częściowo do obszernej szalki, w której znajduje się ług sodowy (160 g wodnika potasowego na 2-3 l wody), ogrzewa pół godziny do wrzenia, wymywa początkowo przez odlewanie, potem tak długo na sączku gorącą wodą, dopóki przesącz zawiera miedź. Masę wysuszoną rozskubuje się i wyżarza w tyglu heskim, albo w żelaznym, albo też w miedzianym.

d) A-s-b-e-s-t powleczony m-i-e-d-z-i-ą m-e-t-a-l-i-c-z-n-ą otrzymuje się przez proste zredukowanie asbestu powleczonego tlenkiem miedziowym w strumieniu wodu.

3. Oznaczenie azotu

podług Kjeldahl'a.

Metoda ta jest powszechnie przyjętą i zasługuje przy badaniach ~~gospodarczo~~ rolniczo-chemicznych na pierwszeństwo przed innemi metodami z względu, że jest pojedyńczą i ~~daje~~ zapomocą jej otrzymuje się dokładne wyniki. Polega ona na zasadzie, że materya organiczna N zawierająca ogrzewa na ~~się~~ z zgęsz. kwasem siarkowym w obecności ciał utleniających spaloną zostaje na siarkan amonowy; poczem amoniak utworzony z ciała azot zawierającego przekrapla się z ługiem sodowym i wreszcie w przekropie oznacza.

Kjeldahl obok zgęsz. kwasu siarkowego używał także nadmanganczanu potasowego jako ciała utleniającego x), ~~chwytał~~ zbierał przekraplający się amoniak do 1/20 norm. kwasu siarkowego i nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkowywał jodanem potasowym, jodkiem potasowym i podsiarczynem sodowym.

Z czasem metoda ta uległa rozmaitym modyfikacyom i ulepszeniom. Najczęściej stósowaną jest metoda zmodyfikowana przez Wilfarth'a. 1-2 g substancyi zwilża się 20 cc kwasu siarkowego (składającego się z 3 obj. ch. cz. zgęsz. kwasu siarkowego i 2 obj. ch. cz. dym. kwasu siarkowego), dodaje 1 kroplę metalicznej rtęci (odmierzonej za pomocą przyrządu Wrampelmeyer'a) i w kolbce o pojemności 500-600 cc z trudno topnego szkła potasowego ogrzewa na siatce drucianej

x) Podług doświadczeń P-r-o-s-k-a-ü-e-r'a i Z-ü-l-z-e-r'a ponosi się pewną stratę przy utlenianiu nadmanganczanem potasowym

albo jeszcze lepiej na szalce żelaznej, asbestem wysłanej nad wolnym ogniem aż do słabego wrzenia. Potrzeba na to zwracać uwagę, ~~aby substancya jest~~

Fig 14. Przyrząd służący do spalania przy oznaczaniu azotu według metody Kjeldahl'a.

aby substancya jeszcze przed ogrzaniem była dokładnie zwilżona kwasem siarkowym i aby mięszanina zupełnie niezawierała suchych grudek. W ostatnim wypadku przy sproszkowanej substancyi, jak np. paszy, substancya azot zawierająca może zulotnić się, przez to straci się pewną część azotu. Z tego powodu dobrze jest ogrzewać mięszaninę początkowo przez nie całe pół godziny nad słabym ogniem a potem dopiero silniej, jednak tak, aby płomień nie dosięgał ścian kolbki powyżej cieczy. Zapobiedz temu można przez ogrzewanie kolbek na odpowiednio wielkich szalkach żelaznych.

Spalenie z kwasem siarkowym przedsiębrać można w tych samych kolbkach na 500–600 cc z trudno topnego szkła potasowego, z których się potem wprost odkrapla. W prawdzie rozkład materyi organicznej w kolbkach takich więcej czasu zabiera, niż w mniejszych kolbkach (około 100 cc), lecz w ten sposób unika się uciążliwego wypłukiwania kolbek a przytem i możliwych błędów. Korzystnie jest też wstawiać kolby skośno i zatykać je stósownemi kulami szklannemi. Kolbki zaś ogrzewa się ~~zaś~~ tak długo, dopóki ~~się~~ roztwór się nie wyjaśni i nie odbarwi. Jeżeli w substancyi znajduje się wiele połączeń żelaza, to roztwór jest niekiedy słomkowo żółty. Spalenie ukończonem zostaje w ogóle w przeciągu kilku godzin.

Fig. 15. Przyrząd do przekraplania przy

oznaczeniach azotu podług Kjeldahl'a.

Po ukończeniu kolbkę ostudza się, wypłukuje kule szklanne i ciecz rozcieńcza wodą do 250 cc ~~wody~~, po ożębieniu dolewa szybko 80 cc ługu sodowego o c. g. 1·35, 25 cc roztworu siarczku potasowego (40 g K_2S na 1 litr) a wz. tak wiele, aby całą ilość rtęci strącić jako siarczek rtęciowy i aby ciecz zczerniała, potem wrzuca kilka drobnych ziarnek cynku i łączy szybko z rurą do odkraplania. Rurkę odprowadzającą zanurza się w kolbce Erlenmeyer'a o pojemności 250–300 cc zawierającej 10–20 cc norm. kwasu siarkowego i taką ilość wody, że koniec rurki od odkraplania macza się w cieczy. Jak tylko para wodna zacznie widocznie przechodzić do odbieralnika, to rurka odprowadzająca nie koniecznie musi stykać się z cieczą ~~maczać się~~ w odbieralniku ~~w cieczy~~. ~~Jak~~ Gdy zaś do odbieralnika przejdzie około 100 g cieczy, przerywa się przekraplanie, odmiareczkuwuje nadmierny kwas siarkowy 1/4-norm. ługiem sodowym, przyczem dodaje nastoju koszenilowego jako ukaziciela i z otrzymanych ~~zdanych~~ ilości obrachuwuje azot w wiadomy sposób.

Uwagi.

1. Substancya do rozbioru przeznaczona musi być rozdrobnioną tylko o tyle, aby łatwo można otrzymać dobrą próbkę przeciętną.

2. Niektórzy chemicy jako mięszaniny kwaśnej używają roztworu 200 g bezwodnika kwasu fosforowego w 1 l ch. cz. zgęsz. kwasu siarkowego; albo też równych objętości zgęsz. i dym. kwasu siarkowego; albo mięszaniny 4 obj. zgęsz., 1 obj. dym. kwasu siarkowego z 100 g kwasu fosforowego na 1 l; albo 0·5 g siarkanu miedziowego,

1 g rtęci i zgęsz. kwasu siarkowego (Arnold); albo 0·05 tlenku miedziowego, 5 kropel chlorku platyny (0·04 platyny w 1 cc) i zgęsz. kwasu siarkowego (Ulsch); albo 1 cz. siarkanu potasowego i 2 cz. zgęsz. kwasu siarkowego, która to mięszanina w zwykłej ciepłocie jest na pół skrzepłą, łatwo się jednak topi przy miernem ogrzaniu (Günning).

3. ~~W miejsce~~ Zamiast rtęci użyć można także 0·7 g tlenku rtęciowego otrzymanego na drodze mokrej, gdyż tlenek ~~otrzymany~~ rtęciowy otrzymany na drodze suchej zawiera często kwas azotowy, albo odpowiednią ilość siarkanu rtęciowego lub też tlenku miedziowego.

4. Do ogrzewania z kwasem siarkowym istnieje mnóstwo urządzeń. My posługujemy się przyrządem przedstawionym powyżej na fig. 14; jestto przyrząd okrągły, daje się obracać na około osi i służyć może od razu do dziesięciu oznaczeń.

5. Ażeby ług sodowy nie przeszedł do odbieralnika wraz z parą wodną, rurkę odprowadzającą łączy się kolbę za pomocą rurki kulistej, która ma jeszcze rurkę zagiętą ~~w sposób~~ ku wewnątrz w sposób na fig. 15 przedstawiony.

6. Bardzo często nie studzi się zupełnie odbieralnika; ciecz wtenczas przechodzi w stanie wrzenia, przy czem jednak nie trzeba się obawiać, aby stracić pewną część amoniaku, lub kwasu siarkowego.

J-e-ż-e-l-i a-z-o-t j-e-s-t z-a-w-a-r-t-y w w-i-ę-k-sz-e-j i-l-o-ś-c-i w f-o-r-m-i-e a-z-o-t-a-n-ó-w, t-l-e-n-k-ó-w a-b-b-o p-o-ł-ą-cz-e-ń s-i-n-o-w-y-ch, t-o w p-r-z-e-p-r-o-w-a-d-z-e-n-i-u d-o-ś-w-i-a-d-c-z-e-n-i-a z-a-p-r-o-w-a-d-z-i-ć p-o-t-r-z-e-b-a n-i-e-k-t-ó-r-e z-m-i-a-n-y.

1. W takim wypadku, według a Asboth'a, substancyę spala się z kwasem siarkowym i siarkanem

miedziowym, przyczem dostaje się 1 g cukru *) albo kwasu bęźwinowego; ponieważ kwas bęźwinowy trudno się rozkłada, więc przy końcu doświadczenia w celu dokładnego utlenienia dodaje się jeszcze nadmanganezanu potasowego. Aby zaś podczas przekraplania zapobiedz wzbijaniu się cieczy Asboth do ługu sodowego dodaje jeszcze rozczynu soli Seignette'a, przez co tlenek miedziowy i tlenki manganezowe pozostają w rozczynie —

2. M. Jodlbaur używa na 0·2 – 0·5 g saletry potasowej, albo na odpowiednią ilość innych saletranów 20 cc zgęsz. kwasu siarkowego i 2·5 cc kwasu fenolo-siarkowego (przez rozpuszczenie 50 g fenolu w zgęsz. kwasie siarkowym o 66° Bé. na 100 cc całej cieczy), dodaje potem 2-3 g pyłu cynkowego i 5 kropel rozczynu platyny zawierającego 0·04 g platyny w 1 cc. Po czterogodzinnem ogrzewaniu ciecz odbarwia się i jest już zdatna do dalszego przerabiania i przekraplania.

3. Według umowy zawartej przez związek rolniczych stacyi doświadczalnych w Bononii d. 15. Września 1888 r. należy używać metody Jodlbaur'a zmodyfikowanej w następujący sposób: 0·5 g miałko roztartej saletry chilijskiej, albo 1 g mięszaniny (azotowej) nawozowej mięsza dokładnie z 2-3 g gipsu i wsypuje się do kolbki na 350 cc. Na tę mieszaninę nalewa się 25 cc kwasu fenolosiarkowego (40 g fenolu rozpuszcza się do obj. 1 l w zgęsz. kwasie siarkowym o 66° Bé.) i lekko kłóci w celu dokładnego zmięszania. Po upływie pięciu minut dosypuje c-z-ę-ś-c-i-w-o i p-o-w-o-l-i wśród o-s-t-u-k-e-n-i-a k-o-l-b-k-i 23 g przez wymycie wodą oczyszczonego pyłu cynkowego i wpuszcza 2 krople rtęci metalicznej. Poczem mięszaninę gotuje się aż do wyjaśnienia się cieczy, po oziębieniu spłukuje do kolbki, przesyca ługiem sodowym dodaje 25 cc rozczynu siarczku po-

*) Wszystkie takie ciała zostają unitryzowane przez kwas azotowy; przy dalszym przebiegu grupa azotowa przeprowadzoną zostaje w amidy i ostatecznie utworzonym zostaje siarkan amonowy —

lasowego (40 g na 1 l) i przez przekroplanie odciąga amoniak.

Uwaga. Ta metoda według doświadczeń przeprowadzonych na tut. stacyi doświa. daje dokładne wyniki tylko wtenczas, gdy jest staranność przeprowadzoną i gdy mięszaninę saletrę zawierające są dostatecznie suche. Wreszcie przeprowadzenie tego doświadczenia jest tak uciążliwe i tyle czasu zabiera, że lepiej jest posługiwać się jaką bądź inną metodą.

4. Równie dobre i pewne wyniki otrzymuje się według modyfikacyi podanej przez O. Foerster'a. Pewną ilość roztworu saletry odpowiadającego 0·5 g saletry wyparowywa się do suchości w kolbie do spalania przeznaczonej. Do pozostałości dolewa się 15 cc 6% kwasu fenolosiarkowego i po zupełném rozpuszczeniu saletry dodaje się 1–2 g podsiarczynu sodowego a po rozłożeniu się jego dolewa jeszcze 10 cc chl. cz. kwasu siarkowego i odpowiednią ilość rtęci i wreszcie ogrzewa. Po ukończoném spaleniu postępuje się według sposobu powyżej wskazanego.

Podsiarczynu sodowego nie można dodawać do saletry przed dodaniem kwasu fenolosiarkowego, ponieważ w skutek bardzo żywego oddziaływania można utracić znaczną ilość azotu. Kwas fenolosiarkowy wpływa ujemnie na wyniki, jeżli zawiera więcej niż 7 a mniej niż 4% fenolu.

Podsiarczyn sodowy służy do przeprowadzenia w formę nielotną a mianowicie na kwas nitrosulfonowy małej ilości kwasu azotowego, jaka usuwa się przed połączeniem się z fenolem.

II. Azot zawarty w amoniaku.

Amoniak najlepiej można oznaczyć przez przekroplenie odważonej ilości substancyi z wodą i z palonąmagnezyą, zbieranie amoniaku w miareczkowanym kwasie solnym albo siarkowym i odmiareczkowanie przekropu tu-

giem sodowym.

W razie obecności wolnego amoniaku obok organicznych ciał, w których zawarty azot ~~przy-~~ ~~tem~~ częściowo podczas tego w amoniak przeprowadzonym zostaje (mocz), daje się pierwszeństwo sposobowi podanemu przez Schlösing'a tj. sposobowi polegającemu na działaniu mléka wapiennego na zimno. W wodnym albo w kwasowym wyciągu można także oznaczyć objętość azotu zawartego w amoniaku za pomocą azotometru Knop'a działaniem nadmiaru podbromanu sodowego.

Rozczyn podbromanu sodowego przysposabia się w ten sposób, że 100 g wodnika sodowego rozpuszcza się w 1250 cc H_2O, rozczyn silnie oziębia i dolewa wśród ciągłego kłócenia 25 cc bromu. Ług należy przechowywać w ciemnej flaszce, ponieważ na świetle rozkłada się powoli. Za pomocą 50 cc tego rozczynu można wywiązać 130-150 cc azotu z rozczynu salmiaku.

Fig. 16. Azotometer Knop-Wagner'a.

Azotometer Knop-Wagner'a (fig. 16) jest urządzonym w następujący sposób:

Naczynie do wywięzywania służące, osadzone u dołu w pierścieniu metalowym i u spodu obciążone ołowiem, jest podzielone na dwie części szklanną ścianą, która jednak nie dochodzi do samego szczytu naczynia — czego jednak na rysunku nie widać; — do jednego przedziału wlewa się rozczyn soli amonowej, do drugiej zaś połowy ługu bromowego. Potrzeba jednak oznaczyć stosunek objętości obu cieczy. W tym celu rozczyn soli amonowej podparowywa się prawie do suchości na szalce porcelanowej, z pipety na 10 cc wpu-

szcza się kilka kropel wody przechłodzonej do roztworu soli amonowej, roztwór ten wlewa się przez długą rurkę lejkiem zakończoną do jednego przedziału naczynia służącego do wywieżywania gazu i wody pozostałą w pipecie spłukuje się słabką i rurkę lejkowatą. Do drugiego przedziału wlewa się z pipety 50 cc ługu bromowego przyrządzonego według powyższego przepisu. Po zakłaniu naczynia zatyczką kauczukową zanurza się je w chłodniczy tak głęboko, że nawet zatyczka jest zakryta wodą. Chłodnica równie jak i długi cylinder szklanny napełnia się wodą zimną, mającą jednak o ile możności jednakową ciepłotę. Przez zatyczkę kauczukową znajdującą się przy naczyniu do wywieżywania służącem przechodzi rurka szklanna z kurkiem szklannym, która za pomocą węża kauczukowego połączona jest z rurą szklanną w cylindrze umieszczoną a opatrzoną podziałką. Kurek wyjmuje się a rurki spółkujące w cylindrze umieszczone napełnia się wodą przez leiskanie balonika kauczukowego i przez równoczesne otwarcie ścisku. Potem otwiera się napowrót ścisk ten i odpuszcza się tyle wody, aby w rurce podziałką opatrzonej ustawił dolny menisk powierzchni wody dokładnie na punkt 0. Po upływie 5 minut wkłada się kurek szklanny i tak go nastawia, aby naczynie do wywieżywania komunikowało się z rurką, na której znajduje się podziałka. Po upływie 5 minut obserwuje się czy zwierciadło wody nie podniosło się w rurce z podziałką, skutkiem zmniejszenia się objętości zniszczonego powietrza i jeżeli jej powierzchnia się podniosła, rozluźnia kurek jeszcze raz i po chwilecze znowu go szczelnie osadza. Po upływie 5 minut obserwuje się znowu

stan wody w rurce. To powtarza się tak często, dopóki zwierciadło wody nie będzie stać stale na punkcie 0. Wtedy wyjmuje się z wody naczynie do wywięzywania służące i po upuszczeniu 20-30 cc wody przez otworzenie ściskacza wlewa się ług bromowy do rozczynu soli amonowej przez mierne nachylanie naczynia. Wywięzywanie azotu przyspiesza się przez poruszanie naczynia. Potem zamyka się kurek szklanny, wstrząsa silnie flaszką i otwiera kurek, aby wywiązany azot przepuścić do rurki opatrzonej podziałką; czynność tę powtarza się trzy razy. Poczem naczynie do wywięzywania służące wstawia się znowu do chłodnicy i kurek szklanny łączy się z rurką do mierzenia gazu służącą. Po upływie 15 minut przyrząd przyjmuje pierwotną ciepłotę a przez otwarcie ściskadła dopuszcza lub odpuszcza się tyle wody, aby poziom cieczy w obu rurkach spółkujących ustawił się do równej wysokości i odczytuje ilość wywiązanych cc azotu, ciepłotę jaką pokazuje w cylindrze umieszczony ciepłomierz, równie jak i stan barometru.

Ponieważ ciecz znajdująca się w naczyniu służącem do wywięzywania pochłania także dosyć znaczną ilość azotu, potrzeba ją zatem uwzględnić, do czego służy tablica Dietrich'a. Aby zaś korzystać z tabeli Dietrich'a należy do badania używać zawsze 10 cc rozczynu i 50 cc ługu bromowego przysposobionego według powyżej podanego sposobu, ponieważ ilość pochłoniętego gazu zmienia się wraz z stopniem zagęszczenia i z ilością cieczy.

Tabela Dietrich'a podająca ilość zaabsorbowanego azotu umieszczona

Nr.
sześć przy koniu na ~~tablicy~~ II.

III. Azot zawarty w saletrze.

Do oznaczenia azotu zawartego w saletrze można używać tylko metod:

1. Oznaczenie ilości azotu z straty przez żarzenie

a) z k-w-a-s-e-m k-r-z-e-m-o-w-y-m. Saletrany (alkaliów i niem alkalicznych) rozkładają się od wody i innych ciał lotnych (w 10 g substancyi) przez słabe ogrzewanie w tygielkach porcelanowych aż do stopienia i odważa je po zupełnem ostudzeniu w suszarni. Strata na ciężarze podaje ilość wody (i innych lotnych ciał). Wyżarzoną i odważoną masę proszkuje się najdokładniej, po proszkowaniu znowu ogrzewa jeszcze przez godzinę przy 100–105° C., oziębia, waży na proszek, 0·5–1·0 g bezwodnej substancyi mięszaną z 6-ty krotną ilością starannie wymytego i wyżarzonego kwasu krzemowego (albo najmielszego piasku kwarcowego) i mieszaninę wyżarza aż do stałego ciężaru przez ½–½ godzin w ten sposób, że tylko ⅓ w. tygielka ogrzewa się do żaru. Powtórnie ostudza się, odważa i przez półgodzinne ogrzewanie sprawdza, czy tygielek nie traci (nie straci) z swego ciężaru. Strata na ciężarze jaką ponosi bezwodny proszek przeraachowuje się potem na naturalną wodę zawierającą substancyę.

b) Drugą metodę do oznaczania kwasu azotowego przez stratę na ciężarze podał Persoz. Według tej metody saletrę poprzednio przez słabe stopienie do wody uwolnioną i sproszkowaną ogrzewa się z 3–4 krotną ilością bezwodnego d-w-u-c-h-r-o-m—a-n-u p-o-t-a-s-o-w-e-g-o w tyglu platynowym prawie aż do ie-

mnego żaru. Czynność tę powtarza się tak długo, dopóki ~~się~~ ciężar tygielka nie przestanie się zmniejszać. Pomiędzy tygielkiem a nakrywką umieścić należy trójkąt z cienkiego drutu platynowego, aby para mogła łatwiej uchodzić. Strata na ciężarze ilości kwasu azotowego przeoblicza się na naturalną, wodę zawierającą substancyę. Jeżeli np. saletra chilijska utraciła przez wyżarzenie 2·85% tj. wody, a przez wyżarzenie w bezwodnym stanie 62·15% tj. kwasu azotowego, to ilość kwasu azotowego naturalnej saletry $= \frac{62{\cdot}15 \times 97{\cdot}15}{100} = 60{\cdot}38\%$ = 15·65% azotu = 95·02% azotanu sodowego.

Ciała badane według tej lub powyższej metody nie powinny zawierać węglanów, ciał organicznych itd.

2. Przedstawienie kwasu azotowego na azot.

Metoda Schlössing-Wagner'a. Przyrząd w tym celu potrzebny nabyć można w Dörmstadzie u Erhardt'a i Metzger'a. Opis i wskazówki są do przyrządu dołączone. Kolbka (a) na 250-300 cc jest nałkana podwójnie przedziurawiona nałyżka kauczukową; przez jeden otwór nałyżki przechodzi rurka szklanna opatrzona kurkiem, wyciągnięta w lejek zawierający 15 cc. (b) Dolny wązko wyciągnięty koniec tej rurki sięga do środka kolbki, jednak nie dosięga powierzchni cieczy. Przez drugi otwór nałyżki przechodzi rura, służąca do przeprowadzania gazu (c), odpowiednio zagięta i sięgająca do wanienki szklannej wody napełnionej. Nałyżka umieszczona nad wanienką przytrzymuje rurki służące do mierzenia, które

od góry ku dołowi są podzielone na 1/10 cc. Do kolbki wlewa się 40 cc roztworu chlorku żelazowego (zawierającego około 200 g żelaza na 1 l) i taką samą ilość 20% kwasu solnego. Przez dłuższe gotowanie, z zachowaniem tej ostrożności, aby w rurce z lejkiem znajdowała się zawsze mała ilość kwasu solnego, wypędza się z przyrządu powietrze atmosferyczne. Wtedy ustawia się jedną z rurek podziałką opatrzonych ponad koniec rurki gaz odprowadzającej a do lejka wlewa się 10 cc norm. roztworu saletry, który w litrze zawiera dokładnie 33 g ch. cz. bezwodnego azotanu sodowego i kurek szklanny tak ustawia, żeby roztwór tylko kroplami spływał do gotującej się cieczy. Gdy prawie cała ilość roztworu spłynie do kolbki, wtedy lejek spłukuje się dwa razy 10% roztworem kwasu solnego i kwas w podobny sposób jak roztwór substancyi kroplami ~~się~~ wpuszcza do wrzącego roztworu żelaza. W chwili gdy tlenek azotu przestanie się wywięzywać, doświadczenie jest skończone. Natenczas odsuwa się na bok rurę z podziałką w jej miejsce wstawia inną rurkę, ciecz w kolbce utrzymuje stale w stanie wrzenia, wlewa do lejka 10 cc roztworu saletry przeznaczonej do badania, zawierającego również 33 g w 1 l, postępuje zresztą w sposób powyżej podany i przytem lejek dwa razy przepłukuje kwasem solnym. W ten sposób bez wyczerpania roztworu żelaza można uskutecznić jeszcze 6-7 oznaczeń a ostatecznie w celu kontroli jeszcze jedno oznaczenie z norm. roztworem saletry. Po ukończeniu doświadczeń otwiera się kurek szklanny, aby wpuścić powietrze do kolbki i usuwa płomień.

Fig. 17a. Fig. 17b.

Przyrząd Wagner'a do oznaczania azotu zawartego w saletrze.

Rurki Mencla azotu zawierające zanurza się rtęcią w szerokim cylindrze szklannym (fig. 17 b), do którego przytwierdza się je za pomocą klamerek mosiężnych umieszczonych na brzegu cylindra. Po wyrównaniu się ciężkości rurek i ich zawartości odczytuje się objętość gazu. Obrachowanie ilości saletry jest całkiem pojedyncze.

Jeżeli przyjmiemy, że 10 cc rozczynu czystej saletry wydały 89·5 cc Mencla azotu a 10 cc badanej saletry 85·1 cc, to badana saletra zawiera $\frac{85 \cdot 1 \times 100}{89 \cdot 5} = 95 \cdot 08$ % saletranu sodowego czyli $\frac{95 \cdot 08 \times 14}{85} =$ czyli $95 \cdot 08 \times 0 \cdot 1467 = 15 \cdot 66$ % azotu.

Jeżeli nas nie poprzestaje się na obrachowaniu powyższych stosunkach ilościowych, to oblicza się, jakiej ilości kwasu azotowego albo azotu odpowiada 1 cc Mencla azotu otrzymanego z czystego azotanu sodowego i znalezioną wartością mnoży się liczbę cc Mencla azotu przy rozbiorze znalezionego. Przyjąwszy, że 0·33 g czystego azotanu sodowego wydały jak powyżej 89·5 cc Mencla azotu, to odpowiada, że 0·33 g saletranu sodowego zawiera $= \frac{0 \cdot 33 \times 14}{85}$ albo $0 \cdot 33 \times 0 \cdot 1647 = 0 \cdot 05435$ g azotu, 1 cc zaś Mencla azotu $= \frac{0 \cdot 5435}{89 \cdot 5} =$ 0·000607 g azotu; jeżeli zaś w 0·5 g użytej substancyi znaleźliśmy 80·5 cc Mencla azotu, to zawierają one $0 \cdot 000607 \times 80 \cdot 5 = 0 \cdot 04886$ g azotu czyli 100 cz. substancyi zawierają $\frac{0 \cdot 04886 \times 100}{0 \cdot 5} =$ 9·77 % N.

3. Przedstawianie kwasu azotowego na amoniak.

Około 0·5 g saletry x) albo tej ilości saletry odpowiednią ilość kwasu azotowego zawartego w innych nawozach wlewa się do kolbki na 500 – 600 cc, dolewa 100 cc wody potem dodaje 18 – 20 g wodnika potasowego (w laskach) wolnego od k-w-a-s-u a-z-o-t-o-w-e-g-o, 75 cc wyskoku i po 8 – 10 g pyłu ~~[illegible]~~ cynkowego i żelaznego, równie jak i kilka kawałeczków oczyszczonego węgla zwierzęcego a to w celu

Fig. 18. Przyrząd do oznaczania kwasu azotowego według metody redukcyjnej.

zapobieżenia zbytniemu pienieniu się cieczy; potem łączy się kolbkę jak fig. 18. przedstawia, z U-rurką Peligot'a na 200 cc, zawierającą 10 cc norm. kwasu siarkowego i zawieszoną w wannie napełnionej wodą. Kolbkę łączy się z U-rurką jeszcze za pomocą rurki wydętej w kulę, aby ług potasowy nie został przerzucony do odbieralnika.

Mięszaninę pozostawia się w spokoju przez kilka (3-4) godzin, dopóki nie przeminie pierwsze gwałtowne wywięzywanie się wodu xx) i potem odkrapla nad bardzo słabym płomieniem, tak, aby przekraplanie trwało mniej więcej 2 godziny. Przekraplanie jest zaś wtenczas skończone, gdy cała ilość wyskoku przekroploną zostanie i pary wodne do odbieralnika przechodzą, co rozpoznaje się po tem, że para osadza się już na rurce i szyję odbieralnika ogrzewa. Poczem kwas siarkowy zawarty w odbieralniku odmiareczkuwuje się ługiem sodowym.

x) Na 1 l roztworu odważa się 10 g saletry lub saletrę zawierających nawozów i z tego roztworu do rozbioru używa się 50-100 cc.

xx) Na tut. stacyi zazwyczaj zaczynamy oznaczenie przed południem a przekraplamy dopiero około 1/4 4 popołudniu.

Niedrowania ścisłe potrzeba trzymać się tego przepisu, aby otrzymać dobre wyniki. Jeżeli się ściśle postępuje i uważa także na to, aby do tego (doświadczenia używany wodnik potasowy wolnym był od k-w-a-s-u a-z-o-t-o-w-e-g-o a pył cynkowy był b-o-g-a-t-y-m w m-e-t-a-l tz. nie nawierał wiele tlenku i silnie redukująco działał, to metoda ta ~~jest~~ bardzo ~~jest~~ dobra z tego względu że jest pojedyńcza (i daje dobre wyniki) nawet wówczas, gdy rozchodzi się o ~~pojedyńcze~~ oddzielne oznaczenia, przeprowadzenie których według metody Schlösing-Wagner'a nabiera(toby stosunkowo za nadto wiele czasu. Jeżeli) (przytem) używa się wielkich wanienek z wodą do zanurzenia U-rurek, to można do razu 4-6 oznaczeń przeprowadzać.

a. Müller proponuje 0·5 g saletry rozpuścić w 50 cc (10 g na 1 l i z tego roztworu 50 cc), dodać 100 cc wody, 25 cc wodnika sodowego o 33° Bé. i 3 g drutu lub blachy g-l-i-n-o-w-e-j, pozostawić przez noc i utworzony amoniak odtroplić na drugi dzień.

Przy używaniu metalicznego glinu do doświadczenia redukcya nie następuje tak szybko, jak przy pierwszej metodzie.

4. Oznaczenie kwasu azotowego według metody Godlewin'a i O. Loew'a.

Por. na str. ... Nr. 3 i str. .... Nr. 4.

5. Oznaczenie kwasu azotowego za pomocą nitrometru.

Oznaczenie to polega na tej zasadzie, że połączenia zawierające kwas azotowy rozłożone zostają na tlenek azotu działaniem rtęci z kwasu siarkowego. Tlenek azo-

ku mierzy się za pomocą nitrometru i potem obrachowuje kwas azotowy według odczytanej i zredukowanej objętości.

Metoda ta nie bywa stosowaną po pracowniach rolniczo-chemicznych, nadmieniam o niej jedynie, ponieważ jest bliżej opisaną w Böckmann: Untersuchungsmethoden, 2. wyd. 1888 str. 210 i str. 61.

B. Oznaczenie kwasu fosforowego.

1. Kwas fosforowy rozpuszczalny w wodzie.

a. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e z-a p-o-m-o-c-ą m-i-a-r-e-c-z-k-o-w-a-n-i-a. 25 cc wodnego roztworu, odpowiadające 0·5 g substancyi, rozciera się 25 cc wody i 10 cc roztworu octanu amonowego i ogrzewa do 60-70 °C. Aby za pomocą kwasu solnego odmiareczkować roztwór w ten sposób przysposobiony, który jak np. przy mące z kości nawozu tylko śladowe ilości żelazowego i glinu, należy go amoniakiem słabo zalkalizować, na nowo słabo zakwasić kwasem octowym i ogrzać do 60-70 °C. Potem dolewa się tyle cc miareczkowanego roztworu octanu uranowego lub azotanu uranowego (p. roztwory N°7. na końcu) ile dosyć kwasu fosforowego przypuszcza się w badanej substancyi, ponieważ roztwór uranu sporządzonym jest do takiej miareczki, że 1 cc odpowiada 0·005 g kwasu fosforowego; po dodaniu miesza się dobrze i jedną kroplę wyjaśnionej badanej cieczy daje się na biały talerz porcelanowy i obok jedną kroplę świeżo zrobionego roztworu żelazinku potasowego albo kilka okruszyn żółtej soli i obserwuje, czy przy zetknię-

ciu się obu kropel wz. kropli z solą krystaliczną występuje zabarwienie lub strąt niebieski. Jeżeli to oddziaływanie nie występuje, to dolewa się tak długo po 0·5 albo 0·2 cc rozczynu uranowego, dopóki krople nie zabarwią się wyraźnie na niebiesko, przyczem ku końcu badania ciecz ogrzewa się aż do zawrzenia. Teraz odmierza się jeszcze raz 25 cc rozcieńcza 25 cc wody, dodaje 10 cc rozczynu octanu amonowego rozczynu kwasu fosforowego (i potem na zimno odrazu dolewa całą ilość przy pierwszej próbie spotrzebowanych cc rozczynu uranowego, prócz ostatnich 0·5 lub 0·2 cc, wreszcie ogrzewa na 90–100° C. i dodaje tak długo po 0·1 – 0·2 cc rozczynu uranowego, dopóki nie wystąpi odpowiednia reakcya z żelasinkiem potasowym, na którą nastawionym był rozczyn uranowy. ~~występowało widoczne zmętnienie fosforanu żelaza~~

Jeżeliby przy ogrzaniu pierwszych 25 cc z octanem amonowym występowało widoczne zmętnienie fosforanu żelaza i glinu, to oznaczenie rozpuszczalnego kwasu fosforowego uskutecznia się na w-a-g-ę (p. oznaczenie nierozpuszczalnego kwasu fosforowego). W ten sposób oznacza się nawet szybciej i dokładniej, niż przez miareczkowanie cieczy odsączonej od osadu. Według okoliczności pominąć można opalizowanie lub słabe zmętnienie cieczy.

Rozczyn żelasinku potasowego należy często a mianowicie co 8–14 dni świeżo przysposabiać, ponieważ rozczyn dłużej przechowywany nie oddziaływa tak silnie.

Oznaczenie kwasu fosforowego za pomocą miareczkowania daje tylko wtenczas dokładne i prawdziwe wyniki, gdy fosforany nie zawierają żelaza i glinu; metodę tę można zalecić tylko w takim razie, jeżeli pewna ilość kwasu fosforowego rozpuszczalnego (albo przy mące z kości także i nie nierozpuszczalnego) została zagwarantowaną i gdzie nie zależy na mniej więcej na 0·1 – 0·2 % kwasu fosforowego.

W wszystkich innych przypadkach, natem gdy ilość nie jest znaną i fosforany rozpuszczalne mniej lub więcej (ilości) żelaza i glinu polecić można, aby — dla kwasu fosforowego rozpuszczalnego w wodzie w superfosfatach — przeprowadzić d-o-k-ł-a-d-n-e i-l-o-ś-c-i-o-w-e oznaczenie na w-a-g-ę, które zwłaszcza przy nowszych modyfikacyach nie wiele więcej czasu zabiera do metody miarecznowania.

2. Nierozpuszczalny kwas fosforowy.

a. M-e-t-o-d-a m-o-l-y-b-d-e-n-o-w-a. Na podstawie jeszcze dziś obowiązującej umowy, zawartej przez przełożonych niemieckich stacyj doświadczalnych (do. zawarty) w Halli n. S. d. 13/12 1881 (przez znanej i ogólnie jako pewnej uważanej metody oznaczania kwasu fosforowego, podanej przez Absser'a, Jani'ego i Märcker'a) zalecanym został na wniosek P. Wagner'a następujący (doświadczenie) sposób:

25 wk. 50 cc roztworu fosforanu, wolnego od kwasu krzemowego, zawierającego 0·1–0·2 g P_2O_5 (odpow. 0·16 do 0·32 g $Mg_2P_2O_7$), wlewa się do kubka szklanego i w razie gdy roztwór nie zawiera kwasu azotowego, zaprawia (się) go najpierw amoniakiem, potem kwasem azotowym i dodaje tyle ogrz. roztworu azotanu amonowego i tyle roztworu molybdenowego (por. roztwór IV g przy końcu), że ostatecznie zawiera 15% azotanu amonowego i na 0·1 g P_2O_5 nie mniej jak 50 cc roztworu molybdenowego. Kubek wraz z zawartością ogrzewa się na łaźni wodnej przy 80–90° C., odstawia na godzinę, przesącza i osad wymywa roztworem azotanu amonowego (roztwór IV. 10). Używany do tego (kubek, do ścian którego silnie przylegają cząstki (doświadczenia)

osadu, umieszcza się pod lejkiem, osad przez dokładne wymywanie sączka rozpuszcza się w 2½ % amoniaku, ~~przyczem dosta-tecznie wymywając sączek i używa tylko tyle~~ cieczy amoniakalnej jednak tylko tyle zużywa, aby przesącz wynosił około 75 cc.

Nadmiar amoniaku zobojętnia się w przybliżeniu kwasem solnym, oziębia i dodaje kroplami, wśród ciągłego mięszania, na każde 0·1 g P_2O_5 10 cc mięszanki magnezyowej (rozczyn Nr. 14); poczem dolewa się jeszcze ⅓ obj. amoniaku, przykrywa płytką szklanną i odstawia na kilka godzin — na 2 godziny — osad odsącza, wymywa 2½ % wodą amoniakalną aż do zaniknięcia oddziaływania chlorowego, osad krótki czas na powietrzu albo w suszarni słabo wysusza albo też wprost do tygielka platynowego przenosi, przyczem sączek od góry składa się w fałdy i umieszcza go w tygielku stożkowato ku górze. Tygielek początkowo ogrzewa się nad małym płomieniem niedochodzącym do ścian tygielka, po wydaleniu zaś wilgoci silniej przez 10 minut aż do spalenia się sączka. Poczem tygielek się nachyla i ogrzewa się jeszcze przez 5 minut nad mieszkiem albo stósowną lampką żarową.

W wielu razach postępuje się też w ten sposób, że osad wprost przesącza się przez przedziurawiony, wyżarzonym asbestem wyłożony tygielek platynowy, przyczem w dalszej części postępuje się w sposób dopiero wskazany.

1. Pewne sole amonowe, szczególniej szczawian, cytrynian amonowy, przeszkadzają przy strąceniu kwasu fosforowego rozczynem molybdenowym, tak, że kwas fosforowy albo zupełnie nie albo tylko częściowo zostaje strąconym.

jeżeli w roztworach zawierających organiczne sole amonowe kwas fosforowy potrzeba strącać roztworem molybdenowym, to takie roztwory należy pierwej podprażować i wyjarzyć z węglanem i z azotanem sodowym.

Azotan amonowy ułatwia strącanie.

W razie obecności 15% azotanu amonowego wystarcza do strącenia prawie połowa zwykle potrzebnej ilości roztworu molybdenowego a ~~strąt~~ kwasu molybdenowego osadza się szybciej i dokładniej przy powyżej podanych warunkach.

2. Wymywanie osadu molybdenowego zakwaszonym roztworem azotanu amonowego daje zupełnie dokładne wyniki.

Według badań P. Wagner'a 100 cc roztworu molybdenowego równie jak 100 cc roztworu amonowego rozpuszczają mniej niż 1 mg P_2O_5 z osadu molybdenowego.

3. Mieszaninę magnezyową należy w każdym razie powoli dodawać, nawet wtenczas, gdyby roztwór amoniakalny osadu molybdenowego był poprzednio w przybliżeniu zobojętniony przez dodanie kwasu solnego.

Niedawno P. Wagner i A. Stutzer uprościli metodę molybdenową w następujący sposób:

25 ccm. 50 cc roztworu fosforanu, który zawiera 0·1–0·2 g P_2O_5 (odpow. 0·16–0·32 g $MgNH_4PO_4$), zobojętnia się najpierwej w przybliżeniu amoniakiem, zagrzewa 150 cc roztworu molybdenowego i ogrzewa na łaźni wodnej przez 15 minut do 95–100° C.

Gdy w pracowni znajduje się mechaniczny przyrząd do mięszania (fig. 19), to kwas fosforowy zupełnie strącić można także w ten sposób, że mięszaninę powyżej podanych ilości rozczynu fosforowego i molybdenowego zaprawia się 25–30 cc amoniaku (10%-wego) i mięsza za pomocą przyrządu co najmniej przez 5 minut. W tym wypadku ogrzewanie cieczy jest zbyteczne.

Żółty osad fosforanu molybdenowo-amonowego zbiera się na sączku i wymywa zimną wodą; poczem rozpuszcza się go na sączku w 2½% amoniaku bez przekłówania sączka, sączek wymywa dobrze amoniakiem; ciecz zbiera do naczynia szklannego, wśród ciągłego mięszania bardzo powoli do cieczy wkrapla 20 cc mięszanki magnezyowej i mięszaninę mięsza lub skłóca ~~się~~ jeszcze przez następne pięć minut. Przesączanie można rozpocząć, skoro osad opadnie na dno naczynia. ~~Po ża~~ ~~rzeniu~~ Pyrofosforan magnowy (po wyżarzeniu) nie powinien żółknąć po zwilżeniu rozczynem azotanu srebrowego.

b. M-e-t-o-d-a z c-y-t-r-y-n-i-a-n-e-m. Według umowy związku roln. stacyj dośw. w Bononii z 15 wrześ. 1888 należy postępować w następujący sposób:

Do 50 cc rozczynu, przysposobionego z kwasem solnym, azotowym lub siarkowym, odpowiadającego 0·1–0·2 g P_2O_5 wlewa się wprost 20 cc rozczynu kwasu cytrynowego (500 g kwasu pro 1 l), zobojętnia w przybliżeniu 10% amoniakiem i ostudza ciecz skutkiem tego rozgrzaną. Poczem dodaje się 25 cc mięszanki magnezyowej, mięsza aż do powstania zmętnienia, dodaje 1/3 objętości 10% amoniaku, mię

sza ponownie przez kilka minut i odstawia najlepiej na 10-12 godzin, potem przesącza, wymywa 2½ % amoniakiem, żarzy i odważa.

Zamiast dodawania po kolei kwasu cytrynowego i amoniaku, można według M. Märcker'a dodać od razu 100 cc mięszaniny kwasu cytrynowego i amoniaku (1500 g kwasu cytrynowego rozpuścić z wodą do 3 l, dodać 5 l 24 %-go amoniaku i rozcieńczyć wodą do 15 l) i po krótkiem oziębieniu strącić mięszankę magnezyową. Zaraz po dodaniu tej mięszaniny trzeba na to uważać, aby ciecz ostudzić (o tyle) tylko ~~tak długo~~, aby jasną (jeszcze) pozostała (wydzielanie się gipsu przy żużlach Thomas'a roztworzonych przez kwas siarkowy). Według wielu spostrzeżeń ostudzanie to jest niekoniecznem; można raczej mięszaninę kwasu cytrynowego, amoniaku i mięszanki magnezyowej na raz dodać i osad dobrze wymięszać. Po wymięszaniu przez 15 minut można (ciecz) natychmiast ~~sączyć~~ albo też po dowolnym odstępie czasu przesączyć.

Do wymięszania osadu można użyć przyrządu do mięszania poleconego przez A. Stützer'a, poruszanego za pomocą turbiny wprawionej w ruch przez ciśnienie wody z wodociągu znajdującego się w pracowni.

W kubkach szklannych B znajdują się ~~zawierają~~ roztwory kwasu fosforowego zaprawione ciałami strącającemi, klamry (k) utrzymują pręciki szklanne (g) służące do mięszania. Kubki szklanne ustawia się w ten sposób w środku pod (k), aby pręt szklanny ~~zaledwo~~ ~~się~~ dotykał ~~ścian kubka~~ się prawie do ścian kubka.

Fig. 19. Przyrząd do wymięszania osadu przy strącaniu kwasu fosforowego.

Przy T umieszczoną jest mała turbina, wprawiona w ruch przez dopływającą wodę (przy z) i poruszająca jednostajnie cały przyrząd; ~~dopływająca~~ zużyta woda wypływa z przyrządu przy a.

A. Stützer ~~zrobił~~ podał niedawno projekt na przyrząd kolisty do 12 oznaczeń.

Przy strącaniu kwasu fosforowego według metody z cytrynianem przechodzi do osadu o tyle więcej wapna, o ile jego więcej w rozczynie się znajduje. Zazwyczaj okoliczność ta nie wpływa na wynik tz. na ilość kwasu fosforowego obrachowanego z odważonego osadu, ponieważ za to brakuje w osadzie odpowiedniej ilości fosforanu magnowo-amonowego. Przy rozczynach nawozowych obfitujących w w-a-p-n-o np: w rozczynie fosfatowej mączki Thomas'a ten błąd może być znaczniejszym, skutkiem czego takie fosfaty należy roztwarzać w kwasie siarkowym, przez co większa część wapna wydziela się jako gips.

Przy rozbiorze ciał zawierających wielkie ilości m-a-n-g-a-n-e-z-u za pomocą metody z cytrynianem znaleziono według A. Stützer'a wyniki za niskie; tego błędu uniknąć można przez dodanie większej ilości mięszanki magnezyowej.

W ogólności metoda z cytrynianem jest równie łatwa jak pewna; p-r-z-y r-o-z-b-i-o-r-a-c-h o-g-ó-l-n-y-c-h u-ż-y-w-a-ć m-i-m-o t-o n-a-l-e-ż-y m-e-t-o-d-y m-o-l-y-b-d-e-n-o-w-e-j.

3. Kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie.

250 g cytrynianu amonowego rozpuszcza się w wodzie, dokładnie amoniakiem zobojętnia i ciecz rozcieńcza się wodą do c.g. 1·09.

2 g strątu albo superfosfatu rozciera się w moździerzyku z 100 cc powyższego rozczynu, spłukuje do kubka i ogrzewa na łaźni wodnej przez godzinę przy 50° C. Po ustaniu się osadu ciecz przesącza się, przyczem zlewa się o ile możności czystą ciecz z nad osadu, a pozostałość na sączku wymywa 3 razy równemi częściami powyższego rozczynu i wody. Osad jeszcze wilgotny zaprawia się w tygielku platynowym zgęsz. rozczynem węglanu sodowego, suszy, żarzy, rozpuszcza w kwasie solnym, do suchości wyparowywa, roztwarza w kwasie azotowym, przesącza i oznacza według metody molybdenowej str. ... . Różnicę jaka zachodzi pomiędzy całą ilością kwasu fosforowego a ilością nierozpuszczalnego kwasu fosforowego w cytrynianie amonowym podaje ilość kwasu fosforowego rozpuszczalnego w cytrynianie.

Według umowy zawartej w Halli n. S. d. 18/12 1881. 5 g niewymytego superfosfatu albo 1 g strątu albo 2 g superfosfatu zawierającego wielką ilość kwasu fosforowego rozgniata się w szalce, spłukuje do 1/4 l-owej kolbki z 100 cc rozczynu Petermann'a, wytrawia przez 1 godzinę przy 40° C., potem kolbkę po znak wodą napełnia, przesącza i w przesączu oznacza kwas fosforowy przez dolanie do 50 albo 100 cc przesączu (wśród ciągłego mięszania) 60 cc mięszanki magnezyowej i odstawienie cieczy na 15 godzin.

Rozczyn Petermann'a przysposabia się w następujący sposób:

Kwas cytrynowy rozpuszcza się w amoniaku aż do zobojętnienia, ciecz doprowadza się do c.g. 1·09 i na każdy litr dodaje się 50 cc amoniaku. Chcąc za jednym zachodem oznaczyć w superfosfatach w wodzie i w cytrynianie amonowym rozpuszczalny kwas fosforowy, to bezwarunkowo używać się musi amoniakalnego cytrynianu amonowego, gdyż wolny kwas fosforowy rozkłada cytrynian amonowy i uwalnia kwas cytrynowy, który rozpuszczałby w tym wypadku nierozstworzony trójzasadowy fosforan wapniowy.

Co do przeprowadzenia tej metody nie zawarto jeszcze żadnej nowej umowy. Również w ostatnich czasach bardzo rzadko znachodzą się straty zawierające kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie. Polecić zatem mogę, aby zawierać umowę w danym wypadku wprost z dostawcą co do metody oznaczania kwasu fosforowego.

4. Oznaczenie kwasu fosforowego połączonego z tlenkiem żelazowym i glinem.

Por. niżej pod „mineralne fosfaty wz. strącone fosforany."

C. Oznaczenie potasu.

Przy oznaczeniu potasu w rozczynach otrzymanych z nawozów należy oddzieli pierwej kwas siarkowy i fosforowy. W tym celu rozczyn zawierający potas, zakwaszony HCl, ogrzewa się do wrzenia, zaprawia chlorkiem barowym dla oddzielenia kwasu siarkowego, oziębia, pozostawia aż do odstania się osadu, odsącza i wymywa. Przesącz ogrzewa się i w razie obecności wielkiej ilości kwasu fosforowego miesza z chlorkiem żelazowym, amoniakiem i rozczynem węglanu amonowego tak długo, dopóki tylko po-

Ciecz) sączek)
adza wstaje osad. ~~Po~~ (wyjaśnioną ~~cieczy~~ przesącza się, (wymywa i przesącz wraz z wodą do opłuki-
n o-wania użytą w braku wielkich platynowych szalek w dobrze polewanej parownicy porce-
kwasanowej wyparowywa do suchości na łaźni wodnej. Tak otrzymane sole amonowe i ~~wy~~
ego, ~~pędza przez ostrożne~~ alkaliczne przenosi się o ile możności najdokładniej na szalkę
owy platynową, sole amonowe wypędza przez ostrożne wyżarzenie a na parownicy por-
iowy elanowej pozostałe resztki spłukuje wodą do szalki platynowej. Teraz dodaje się odpo-
y. wiednią ilość (1-2 g) czystego, potasu nie zawierającego kwasu szczawiowego i wyparo-
sporowywa na łaźni wodnej do suchości. Potem ogrzewa się osad nad wolnym płomieniem z
ym początku ostrożnie, potem przez dłuższy czas aż do czerwonego żaru, tak dla wydale-
nia wszystkich organicznych ciał, jakoteż aby alkalia i ziemie alkaliczne przepro-
wadzić w węglany.

Pozostałość ługuje się wodą gorącą, przesącza, wymywa, zagotowuje
i przesącza jeszcze raz, jeżeli następuje zmętnienie, do przesączu dodaje się kilka kro-
pel kwasu solnego i dostateczną ilość chlorku platynowego i wyparowywa na łaźni
ieli wodnej do suchości w przestrzeni możliwie wolnej od amoniaku. Sucha pozostałość
ony nie powinna mieć już woni kwasu solnego. Potem zwilża się ją kilku kroplami
u wody, dodaje mięszaniny eteru i wyskoku (1:3) i przesącza przez sączek poprzednio
ącz przy 105-110°C. wysuszony i odważony. Jeżeli chlorek platynowo-potasowy jest dobrze
m wymyty tj. jeżeli mięszanina eteru i wyskoku nie barwi się już na żółto, lecz ~~odpły-~~
no- ~~wa~~ (już bezbarwna z sączka) ~~wyparowywa się z sączka wyskok eteryczny~~ przy miernej
(odcicka, to sączek wysusza się)

ciepłocie x), potem suszy aż do stałego ciężaru w suszarni przy 105–110°C. i obrachuwuje z chlorku platynowo-potasowego chlorek potasowy przez pomnożenie przez 0·305 albo też potas przez pomnożenie przez 0·193.

Szczegółowe przepisy co do badania pojedynczych nawozów.

A. Branie próbek i opakowanie.

W celu otrzymania dokładnych wyników z rozbioru nawozów w p-i-e-r-w-s-z-e-j l-i-n-i-i koniecznie potrzeba p-r-ó-b-k-i j-a-k n-a-j-s-t-a-r-a-n-n-i-e-j w-y-b-i-c-r-a-ć. Próbki muszą odpowiadać rzeczywistej przeciętnej wartości towaru. W tym celu przy sproszkowanych nawozach bierze się z środka kilka worków (co najmniej z 4–6), albo gdy nawóz wysypanym już jest na jedno miejsce, z kilku miejsc z środka całej masy próbki pojedyńcze, zbiera się je na c-z-y-s-t-e-j, s-u-c-h-e-j szalce, miesza starannie i z tej mięszaniny posela próbki ważące od ½–1 kg. Należy je zaś wsypać ~~napełniać~~ do takich naczyń i opakowywać w ten sposób, aby nawozy nie mogły ani ~~wody~~ wilgoci przyciągnąć ani też wyschnąć ~~jej stracić~~; najodpowiedniejszemi do tego są naczynia szklanne albo blaszane. Nawozy całkiem suche, które jak np: mąka z kości, mąka rogowa, krew suszona, fosfatowa mąka Thomas'a itp. nie przyciągają łatwo wilgoci, można zapakowywać w pudełka tekturowe.

x) Wilgotnego sączka nie można natychmiast suszyć przy 105–110°C., ponieważ chlorek platynowo-potasowy redukuje się od mięszaniny wyskoku eteru a nawet podług okoliczności sam sączek ulega też częściowemu zwęgleniu.

Próbki należy natychmiast wysełać; w celu uniknięcia późniejszych zarzutów, mogę polecić, aby przy braniu próbek i opieczętowywaniu obecni byli świadkowie.

B. Przysposobienie próbek w pracowni.

Co do przysposobienia próbek w pracowni podaję przepisy jakie obowięzują na mocy umowy zawartej w Halli n. S. d. 18/12 1881 i na podstawie nowszych wniosków podanych przez fabrycznych chemików:

1. Suche próbki sztucznych nawozów, szczególniej ~~gdy nawozy~~ (z tych, które) są przysposobione z różnych materyałów, należy przesiać w celu lepszego rozdrobnienia, w razie gdy nie są dostatecznie miałkie, w tym razie jednak część grubsza na sicie pozostała musi być jak najdrobniej roztartą i dokładnie wymięszaną z poprzednio odsianą miałką częścią. Przy towarach dostatecznie miałkich przesiewanie jest zbyteczne.

2. Przy wilgotniejszych nawozach, których przesiewać nie można, ograniczyć się potrzeba do najdokładniejszego wymięszania w moździerzu.

3. Przy nadejściu próbek (ważnych) należy je odważyć, całą ilość próbki przerobić i przechować. Jeżeli rozchodzi się o to, aby dokładnie oznaczyć ilość wody zawartej w naturalnej próbce, to po nadejściu próbki dzieli się ją na dwie części, jedną połowę bada się a drugą przechowuje w jej naturalnym stanie.

4. Resztki próbek należy jeszcze przez kwartał przechowywać w naczyniach szklannych, o ile możności w chłodnem miejscu.

5. Przy przesyłaniu pozostałej części próbki, należy albo całą masę tejże oddać

kontrolującemu chemikowi, albo też przed dzieleniem dokładnie próbkę zmięszać w wielkim moździerzu.

Przy surowych fosfatach i mące z kości należy oznaczyć ilość wody w celu udowodnienia tożsamości i to przez suszenie próbki przy 105–110° C.

~~Przy~~ W nawozach, które podczas suszenia utracają węglan amonowy, należy ~~go oznaczyć~~ ilość jego oznaczyć.

6. Przy substancyach, które w czasie proszkowania zmieniają ilość w nich zawartej wody, należy ilość wody oznaczyć tak w miałkiej jak i w grubej substancyi i wynik rozbioru przerachować na ilość wody zawartej w pierwotnej grubej substancyi.

C. Badanie pojedyńczych nawozów.

Przy badaniu pojedyńczych gatunków nawozów należy szczególniej następujące rozbiory przeprowadzić:

I. Mąka z ~~kości~~ krwi, mąka z skór, wełna, pył wełniany, włosy, mąka z rogu, nawóz mięsny, guano rybie.

1. Azot.

1·0–1·5 g substancyi spala się podług Kjeldahl'a: str. ..., albo podług Will-Varrentrapp'a: str. ... .

Jeżeli substancya nie jest jednostajną np. jeżeli składa się z drobniejszych i grubszych albo z cięższych i lżejszych cząstek, jak się to często zdarza przy tych nawozach, więc z 1–1·5 g nie można otrzymać dobrej próbki pośredniej ~~to odnośnie do tego~~ i z tego powodu po-

stępuje się w ten sposób: 10–15 g możliwie drobno sproszkowanej i starannie wymięszanej próbki ogrzewa się z 150 cc kwasu siarkowego w szalce porcelanowej na łaźni wodnej wśród ciągłego mięszania prętem szklannym tak długo, dopóki się cała ilość ciała ~~wszystko~~ na gęstą popkę nie rozpuści; poczem wlewa się rozczyn do 200 cc kolbki, szalkę spłukuje około 50 cc kwasu siarkowego, ostudza i rozcieńcza do 200 cc. Po dostatecznem wykłóceniu i zmięszaniu odmierza się z rozczynu 20 cc, odpowiadających 1–1·5 g substancyi i wlewa do kolbki do dalszego rozkładania materyi organicznej. Jeżeliby substancya obecnie nie była jeszcze zupełnie ciekłą, lecz tylko popkowatą, to postępuje się z nią w sposób jak i podałem przy nawozie stajennym: str. ..... b.

2. Kwas fosforowy.

2·5–5·0 g substancyi mięsza się z czterokrotnym ciężarem najmielej utartej mięszaniny składającej się z 1 cz. saletry potasowej i 2 cz. suchego węglanu sodowego i mięszaninę ogrzewa ~~się~~ z początku mierniej ~~wolno~~, potem powoli aż do czerwonego żaru a nakoniec aż do stopienia. Stop po oziębieniu rozpuszcza się w wodzie zakwaszonej kwasem azotowym, ciecz zlewa ~~się~~ do szalki porcelanowej i paruje do suchości w celu wydzielania kwasu krzemowego, pozostałość ługuje ~~się~~ wodą zawierającą kwas azotowy, przesącza i strąca 100 cc rozczynu molybdenowego (p. str. ...).

~~Przy~~ W mączce nawozowej z mięsa i guanie rybim kwas fosforowy oznaczać można według sposobu podanego przy mące z kości. (p. niżej).

3. Popiół, piasek i wilgoć.

P. niżej przy mące z kości.

II. Mąka z kości.

1. Azot.

1–15 g substancyi spala się według metody Kjeldahl'a lub Will-Varrentrapp'a: str. ... albo ... .

Z grubą mąką z kości np. z mąką surową i ~~[illegible]~~ (zawierającą wielką ilość włósia) postępuje się w ten sposób jak z mąką z krwi, mąką rogową itp. Str. .... .

2. Popiół, piasek i kwas fosforowy.

5 g substancyi spala się i potem odważa. Popiół ogrzewa się przez dłuższy czas aż do wrzenia (przez 1/4 godz.) z kwasem solnym lub azotowym, sączy do kolbki na 500 cc, pozostałość (piasek, glina) dobrze wymywa, i w razie potrzeby jej oznaczenia, żarzy, odważa i wstawia do rachunku jako piasek + glina. Przesącz służyć może równocześnie do oznaczenia kwasu fosforowego po rozcieńczeniu go do 500 cc; 50 cc tego roztworu zaprawia się ~~[illegible]~~ mierniczo amoniakiem, potem aż do słabego kwaśnego oddziaływania kwasem octowym i miareczkuje według sposobu, jaki podałem przy superfosfacie: str. ... . W ten sposób jednak wynajduje się ilość kwasu fosforowego dokładnie tylko do 0·2–0·5%.

Przy dokładnych rozbiorach kwas fosforowy oznacza się zawsze tylko za pomocą w-a-g-i albo podług metody molybdenowej albo metody z cytrynianem: str. ... i ..., a roztworzenie w ten sposób przeprowadza, że 5 g mąki z kości rozpuszcza się jużto w 50 cc wody królewskiej (3 cz. kwasu solnego c.g. 1·12 i 1 cz. kwasu azotowego c.g. 1·25), jużto ostrożnie w mięszaninie 20 cc dymiącego kwasu azotowego i 50 cc kwasu siarkowego o c.g. 1·84, rozcieńcza

do 500 cc, 50 cc odmierza ~~się~~ i strąca w nich kwas fosforowy.

Rozkład materyi organicznej uskutecznić można także zapomocą kwasu solnego i chloranu potasowego, albo nakoniec przez stopienie z mięszaniną saletry potasowej i węglanu sodowego (w stosunku 1:2), jak to już podałem przy mące z krwi, mące z rogu itp. na str. ... . Fermentujące mąki z kości należy w każdym razie w ten sposób roztwarzać cz. rozpuszczać.

3. Wilgoć.

5 g subst. suszy się przy 100–110° C. aż do stałego ciężaru.

4. Ciała skórzaste i rogowate.

Z zmielonej, przez 1 mm sito przesianej, starannie wymięszanej mąki z kości odważa się 10 g, kłóci w szklannym cylindrze (na 200 cc) z 100 cc chloroformu, poczem dolewa chloroformu prawie aż do dzióbka cylindra, całość kilka razy dobrze skłóca, pozostawia potem w spokoju, dopóki nie wyjaśni się warstwa chloroformu znajdująca się pomiędzy osadem na dnie a częściami pływającemi na powierzchni, poczem przez nagłe zlanie na suchy sączek oddziela się część na powierzchni zebraną i pozostawia aż do odcieknięcia chloroformu. Albo też lejek do oddzielania służący (na 200 cc) z szerokim otworem, napełnia się do połowy chloroformem, wsypuje 10 g kości z mąki, potem dolewa do pełności chloroformu, mięsza dobrze, pozostawia jak powyżej do odstania się, potem gat. cięższą część mąki wraz z jasną warstwą odpuszcza się, a pływające części zlewa się na suchy sączek. Po odcieknięciu chloroformu suszy się sączek przy 90–100° C., pozo-

stałość wsypuje do szalki i odważa.

A. Stützer poleca w lejku u góry pływającą warstwę, po zupełnem odpuszczeniu osadu, polać pierwej wyskokiem, wyskok powoli kroplami przez kurek wypuścić, a pozostałą substancyę spłukać do odważonej szalki, przy 100°C. wysuszyć i odważyć. Sucha szalka szklanna nie powinna mieć pierścienia żółtego i tłustego. ~~Że~~ Ponieważ jednak kości są dzisiaj w ogóle dostatecznie odtłuszczane, to ta przezorność jest prawie zbyteczną.

5. Miałkość.

Miarą jakości mąki jest także i jej miałkość, im drobniej bowiem jest ona sproszkowaną, tem szybciej ma działać, mimo to, że w niektórych okolicach dają pierwszeństwo grubszej mące. Co do oznaczenia stopnia miałkości mąki nie ma dotąd żadnej umowy.

W tym celu używać można sit rozpowszechnionych w roln. chem. pracowniach, z których Nr. I ma 1089 otworów na 1 □ cm, Nr. II 484 a Nr. III 256; zatem przy Nr. I przypada 11 otworów na 1 □ mm, przy Nr. II 5, przy Nr. III 2·5; reszta pozostająca na sicie Nr. III nosi nazwę mąki Nr. IV.

Do badania stopnia miałkości używa się 50-100 g mąki z kości.

6. Co to jest mąka z kości?

Nad tem pytaniem obradował w Speier związek niem. stacyj dośw. 16. IX. 1889; pewna część przedstawicieli stacyj dośw. zgodziła się na następujące objaśnienie:

„Mąką z kości nazywać można tylko taką mąkę, która zrobiona jest z fa-

bryczne oczyszczonych kości lub z części tychże, bez jakiegokolwiekbądź dodatku, po odjęciu im jedynie tylko tłuszczu i kleju."

„Pod fabrycznem oczyszczeniem rozumie się najstaranniejsze przebranie kości od kopyt, racic, rogów i innych części rogowatych, wełny, jak również od innych przymieszek nie zwierzęcego pochodzenia."

Druga część chemików na wniosek G. Kühn'a życzyła sobie, aby drugie zdanie rozszerzyć o tyle, że oczyszczenie na sposób fabryczny, nie jest to tylko staranne przebranie od kopyt, racic, rogów i innych części rogowatych, wełny jak i od domieszek nie zwierzęcego pochodzenia, „lecz także dalsze przerobienie kości, o ile ono odnosi się do przysposobienia kości do fabrykacyi kleju wz. kości palonych."

Dalsze przerabianie kości po przebraniu polega na tem, że przy przysposabianiu poprzednio benzyną itp. odtłuszczonych kości na kości palone wz. do fabrykacyi kleju przez rozbijanie i odsiewanie otrzymuje się najpierwej odsiewany produkt, pył, który zawiera przeważnie przylegające chrząstkowate, skórzaste i mięsiste cząstki; następny produkt z odsiewania jest grysik czyli śrót, mąką szrótowatą zwany, który zmięszany zazwyczaj z najmielszym produktem, pyłem, wysełanym bywa w handel jako „mąka z kości;" przy dalszem rozbijaniu i odsiewaniu kości otrzymuje się podobne produkta.

W zasadzie zmielonego produktu, w którym przeważnie i w wielkiej masie znajdują się wszelkie na kościach znajdujące się nieczystości, nie powinno się nazywać „mąką z kości" i przez to ją na równi stawiać z czystym i z odpadków otrzymywa-

nym produktem fabrycznym. ~~Ponieważ~~ Albowiem nie ulega to całkiem wątpliwości, że wartość mąki z kości na tem tylko zależy, że klej jest najdokładniej zmięszany z fosforanem wapniowym tz. że działanie jej jest o tyle szybszem i pewniejszem, im więcej azotu zawartego w kleju przypada na z nim zmięszany fosforan wapniowy; azot zaś domięszany w formie cząstek rogowatych, mięsnych itp. jest ~~mniej lub więcej~~ prawie całkiem bez znaczenia przy przeprowadzaniu kwasu fosforowego wz. fosforanu wapniowego w rozpuszczalną formę.

Z drugiej strony rozchodzi się o to, gdy już oddzielonemi zostaną kopyta, racice, rogi, części rogowate, wełna i inne obce części składowe niezwierzęcego pochodzenia, aby zanieczyszczenia, których w praktyce i w rzeczywistości już ~~właśnie~~ oddalić nie można, uważać jako naturalne domieszki.

Warunkowo zmniejszona wartość mąki przez te domieszki, wyrównuje się znowu prawie przez to, że taki rodzaj mąki bezwarunkowo więcej azotu zawiera od tych rodzajów mąki, które otrzymane zostały z całkiem czystych kości, tj. oczyszczonych z wszelkich ~~podobnych~~ części do nich poprzyrastanych ~~przyrosłych~~. Jeżeli bowiem mąka z kości zawiera 5·2% azotu i 20% kwasu fosforowego i równocześnie 8–10% części dających się chloroformem oddzielić, to uważać ją należy za równie dobrą (mającą równą wartość) jak mąkę, która zawiera 4·4% azotu, 20% kwasu fosforowego i około 2% ~~przez~~ w chloroformie oddzielających się części.

Pytanie: j-a-k w-i-e-l-e c-z-ę-ś-c-i o-d-d-z-i-e-l-a-n-y-c-h z-a p-o-m-o-c-ą c-h-l-o-r-o-f-o-r-m-u można w mące pozostawić, zawisło jedynie od ilości azotu i od stósunku azotu do kwasu fosforowego, znajdujących się w osadzie pod chloroformem.

Mąka z kości, która jest otrzymywana z całych kości (poprzedniego przyrabiania ich) ~~przygotowania~~ do zabezpieczenia chleba albo kleju, według jednego z nowszych sposobów odtłuszczania, zawiera przeciętnie 4·4–4·8% azotu i 19·5–20% kwasu fosforowego a przytem 1–2% a najwyżej 3% za pomocą chloroformu oddzielających się części; w których mające stosunek azotu do kwasu fosforowego w osadzie znajdującym się pod chloroformem ustawia się okrągło jak 1:4·5.

S-a-k-a m-ą-k-a z k-o-ś-c-i p-o-w-i-n-n-a s-i-ę n-a-z-y-w-a-ć m-ą-k-ą z k-o-ś-c-i n-o-r-m-a-l-n-ą albo m-ą-k-ą Nr. 0.

W każdym jednak razie pozwolić będzie można na pewne wahania się w tym stósunku; jeżeli bowiem, jak powiedziałem, mąka z kości zawierałaby o 0·5% N więcej zatem 5·3% N, 19·5% kwasu fosforowego i 10% części oddzielanych przez chloroform, to po odcierżnięciu ostatnich części, w których ilość N równałaby się okrągło 10% i w których zawartą ilość kwasu fosforowego można pominąć, ta taka mąka z kości 0·4·3% N i 19·5% Ph (stosunek w niej zawartego N:Ph pozostaje jak 1:4·5), mogłaby być również uważaną za mąkę normalną.

Nabywca na mniejszą wartość mające 10% składników rozpuszczalnych, jakie otrzymał w miejsce właściwej mąki, dostaje ~~kupuje~~ większą ilość azotu w przeciwstawieniu do normalnej mąki.

Łatwo zrozumieć, że takie wyrównywania muszą mieć swoje granice i ta granica utworzoną byłaby przez to, gdyby się przy normalnej mące jako najniższą granicę dla kwasu fosforowego ustanowiło na 19%. Przy większej bowiem ilości rozpuszczalnych i

mięsnych części składowych w mące z kości (12–15% i powyżej) spada ilość kwasu fosforowego poniżej 19%. ~~Jeżeli by mąka~~ Np. jeżeli by pewna mąka z kości zawierała 5·5% azotu a tylko 18–19% kwasu fosforowego, to nie można byłoby uważać jej już za „mąkę normalną."

Co się zaś tyczy najniższej granicy dla ilości N, to mąka z kości, która zawiera 4·0–4·4% azotu i 20–22% kwasu fosforowego i przytem tylko nieznaczne, prawie 1–2% wynoszące chloroformem oddzielane części składowe, tak, że stósunek N:Ph ustawiałby się jak 1:4·5–5·0, oznaczonaby być musiała jako normalna mąka z kości; ponieważ tu-taj niższa ilość azotu wyrównanaby została pełną czystością substancyi kostnej tj. brakiem nazotowatych części składowych.

Jeżeliby zaś mąka z kości o 4·2% N, 21% Ph i 4% części składowych chloroformem oddzielanych, zatem po odciągnięciu azotu chloroformem oddzielonego (4·2–0·7 = 3·5%) posiadała stosunek N:Ph. jak 1:6, to nie mogłaby się już więcej nazywać mąką normalną; ponieważ w stosunku N:Ph leży dowód, że do niej domięszana została częściowo mąka kości porbawiona.

Takie mąki z kości, które zawierają albo mniej niż 19% kwasu fosforowego, albo 3–4% azotu a 22–25% kwasu fosforowego i w których, po odciągnięciu chloroformem oddzielonych części stósunek N:Ph ustawia się jak 1:5·5 do 8·5, powinny się nazywać całkiem pojedyńczo „m-ą-k-a-m-i z k-o-ś-c-i."

Mąki zaś, które zawierają tylko 1–3% azotu i 24–30% kwasu fosforowego albo u których, po odciągnięciu ich chloroformem oddzielonych, stósunek N:Ph wypada po

wyżej 8·5–30 powinny nosić nazwę „m-ą-k-i z k-o-ś-c-i p-o-z-b-a-w-i-o-n-y-c-h k-l-e-j-u."

Ostatnie oznaczenie i rozróżnienie jest usprawiedliwione, ponieważ wartość mąki z kości zmniejsza się przez oddzielenie kleju; (nazwa ta) jest też łatwo zrozumiała, (bo) rozchodzi się tylko o to, że czyste kości zostały kleju pozbawione. ~~o pozostawienie kleju czystych kości~~. Lecz takie i mąka kostna, przyrządzona przez zmieszanie odpadków mazowych obfitujących w N z mąką, z której kleju już wyrobiono, a która zawierałaby np. tylko 3·3% azotu, 25·5% kwasu fosforowego, a 10% części oddzielanych przez chloroform, tak, że po odjęciu ich pozostałoby (w mniej) 2·3% azotu z kleju, musiałaby nosić nazwę „mąki pozbawionej kleju;" ponieważ z małej ilości azotu, po odjęciu jeszcze azotu oddzielonego przez chloroform, można wnioskować, że główna część takiej mąki z kości, w której stosunek N:Ph wyrachować się daje jak 1:8·5 i wyżej, składa się z mąki pozbawionej kleju.

Wkońcu mieszaniny nawozowe, w których po odjęciu azotu przez chloroform oddzielonego pozostaje mniej niż 1% azotu w kleju zawartego, i w których stosunek N:Ph jest wyższym nad 1:30, nie powinny nosić nazwy mąki z kości, lecz co najwięcej nazwę: „m-i-ę-s-z-a-n-e-j m-ą-k-i n-a-w-o-z-o-w-e-j." Oczywistem jest bowiem, że mąka z kości, z której odciągnięto azot aż poniżej 1%, zbliża się więcej do popiołu z kości a nie do mąki z kości; w rzeczywistości spostrzeżono takie przypadki, że mieszaniny popiołu z kości z mączką rogową sprzedawanemi były za mąkę z kości, która to przecież mieszanina nie zasługuje na takową nazwę.

Do tych odmian mąki należy potrzeba jeszcze s-u-r-o-w-ą m-ą-k-ę, przyspo-

sabianej w niektórych okolicach przez pojedyncze roztłuczenie surowych kości, w które wieśniacy przekładają nadmianą mąkę, z względu że w niej gołem okiem rozpoznać można części składowe a tem samem i jej czystość.

Fabryki śrótu kostnego wprowadzają w handel także odpadki bezwzględnie odtłuszczone pod nazwą „surowej mąki z kości" i to w tych okolicach, gdzie wieśniacy przekładają ją nad preparowaną mąkę.

Chociaż odtłuszczanie mąki z kości przynosi pewną korzyść przy nawożeniu – gdyż tłuszcz może tylko utrudniać rozkład mąki w gruncie i przez to działanie jej czynić powolniejszem – to takie postępowanie jest nadużyciem, ponieważ dąży tylko do wprowadzenia w błąd kupującego.

Z tego względu nazwa mąki „surowej" tylko takiej mące powinna być nadawaną, która przysposabianą jest rzeczywiście tylko przez rozdrobnienie surowych kości.

Od tej klasyfikacji usuniętą być musi, jak łatwo zrozumieć, m-ą-k-a z m-i-ę-s-a i z k-o-ś-c-i, otrzymywana przy fabrykacji wyciągu mięsnego, a w której części chloroformem oddzielane wynoszą 40 – 50 i więcej %, w której za tem bardzo mało znajduje się substancyj kościom właściwych, one jednak dostatecznie odróżniają się swą nazwą „nawozowej mąki mięsnej" albo „mąki z kości i z mięsa" od właściwej „mąki z kości".–

Sądzę zatem, że to pierwsze określenie jest zupełnie wystarczającem dla „mąki z kości" i że dobrze postąpię, gdy ze względu na stosunki fabryczne i handlowe dodam tu jeszcze uzupełnienie do tego określenia:

Przy rozróżnianiu pojedyńczych gatunków mąki z kości obowiązywać powinny następujące postanowienia:

1. Mąki z kości, które zawierają 4·5·3% azotu i 19–22% kwasu fosforowego, i w których po odciągnięciu części chloroformem oddzielonych, stosunek N:Ph jest jak 1:4 do 5·5, można nazywać „normalną mąką z kości" albo „mąką z kości NrO."

2. Mąki z kości, zawierające 3–4% azotu i 21–25% kwasu fosforowego, w których, po odciągnięciu części przez chloroform oddzielanych, stosunek N:Ph jest jak 1:5·5–8·5, należy ~~się~~ pojedyńczo nazywać „mąką z kości."

3. Mąki z kości, które zawierają 1–3% azotu i 24–30% kwasu fosforowego a w których po odciągnięciu chloroformem oddzielanych części, stosunek N:Ph = 1:8·5–30, należy nazywać „mąką z kości pozbawionych kleju."

4. Tylko takie mąki z kości można nazywać „surową mąką", które są przysposabiane tylko przez rozdrobnienie surowych kości.

5. Mąki nawozowe, które po odciągnięciu części oddzielonych chloroformem zawierają mniej niż 1% azotu, zawartego w kleju, w których stósunek N:Ph jest wyższym od 1:30, nie mogą nazywać się „mąką z kości," lecz co najwyżej „mięszaną mąką nawozową."

Wyjątek od tych postanowień stanowi mąka nawozowa otrzymywana przy fabrykacyi wyciągu mięsnego, nazywana „mąką z kości i z mięsa." albo „nawozową mąką z mięsa," która to nazwa dostatecznie ją wyróżnia od właściwej mąki z kości.

III. Guano peruwiańskie.

a. Guano surowe.

1. Cały azot.

1·0–1·5 g substancyi spala się według metody Jodlbauer = Kjeldahl'a: str. ... Nr. 3, albo też według metody Förster = Kjeldahl'a: str. .... Nr. 4. Chcąc gaz spalić z wapnem sodowem, to (według Pfeffle'go) do wapna sodowego można dodać albo równą ilość podwójnego sodowego albo węgla i siarki (na 1–2 g substancyi 1·5 g mieszaniny równych części węgla i siarki). Według E. A. Greste'go sodowniej jest zmieszać 100 g miałkiego wapna sodowego z 18–20 g chlorkiem potasowego, wsypać tę mieszaninę i 1–1·5 g substancyi do rury na 38–40 cm długiej i spalać bardzo powoli. W tym wypadku substancyę z wapnem sodowem mieszać należy wprost w rurze, aby uniknąć straty amoniaku.

2. Azot zawarty w amoniaku.

Azot zawarty w substancyi jako wolny amoniak albo jako sól amonowa oznacza się przez przekroplenie z magnezyą palona = (100–200 cc roztworu, który zawiera 10 g rozdartego guana w 1 l ~~przez przekroplenie palona magnezyą~~ cieczy).

3. Azot zawarty w kwasie azotowym.

W razie oznaczania tej części azotu, roztworu powyższy (który służył do oznaczania amoniaku; po zupełnem odkroplenia tegoż) rozcieńcza się z wodą w tej samej kolbce, dolewa około 20 g wodnika potasowego i dodaje taką ilość nadmanganianu potasowego aby ciecz po ogrzaniu aż do wrzenia miała barwę wyraźnie niebieską, gotuje jeszcze potem przez pewien czas, studzi, po ostudzeniu rozcieńcza wodą do 100 cc, dolewa 45 cc wysokoku i dodaje po 8–10 g pyłu cynkowego i żelaznego a po zmieszaniu odbieralnika

zawierającego nową ilość kwasu siarkowego postępuje według sposobu podanego na str. .... .

Azot zawarty w kwasie azotowym oznaczać także można według metody Schlösing-Wagner'a: ciecz uwolnioną od amoniaku zagęszcza się do małej objętości i postępuje według Nr. 2 str. ... . Różnica pomiędzy całym azotem a amoniakiem + azotem z kwasu azotowego wykazuje ilość azotu zawartego w ciałach organicznych.

4. Kwas fosforowy.

α. Kwas fosforowy w wodzie rozpuszczalny oznacza się w sposób podany przy „superfosfacie" (p. niżej).

β. Oznaczenie nierozpuszczalnego kwasu fosforowego.

W tym celu ogrzewa się na łaźni wodnej 5 g guana w 1/4 l kolbie z 20-25 cc kwasu azotowego i 2-3 cc kwasu solnego przez 1-2 godzin i ciecz ostudzoną rozcieńcza wodą aż po znak.

Poczem 50 cc przesączu zaprawia się amoniakiem, wreszcie kwasem azotowym i potem strąca 150 cc roztworu molybdenowego (p. str. ... Nr. 2), albo też 50 cc przesączu miesza się wprost z 20 cc roztworu kwasu cytrynowego i postępuje dalej według b na str. .... .

Albo też 1-2 g substancyi roztwarza się z 4 krotnym ciężarem mięszaniny przysposobionej z 2 cz. bezwodnego węglanu sodowego i 1 cz. saletry potasowej jak na str. .... Nr. 2 i w roztworze zakwaszonym kwasem azotowym strąca kwas fosforowy albo według metody molybdenowej lub według metody z cytrynianem.

Nie mogę zaś polecić metody, według której 5 g guana wysusza się na parownicy platynowej z zgęsz. rozczynem węglanu sodowego, potem spala, osad rozpuszcza w kwasie azotowym i w pewnej krotnej części rozczynu oznacza kwas fosforowy według jednej z podanych już metod.

5. Potas.

W tym celu zpopiela się 5 g subst., potem rozpuszcza w kwasie solnym, rozcieńcza do 500 cc i oznacza potem potas w 100 cc jak na str. .... .

6. Kwas szczawiowy.

a. K-w-a-s s-z-c-z-a-w-i-o-w-y r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-b-n-y. 10-20 g roztartego surowego guana wytrawia się na zimno przez 2 godziny w 1 l wody, potem przesącza i oznacza kwas szczawiowy w 100 cc przesączu w następujący sposób:

Rozczyn guana zakwasza się silnie kwasem octowym, zagotowuje i strąca kwas szczawiowy w cieczy gorącej rozczynem chlorku wapniowego zakwaszonym kwasem octowym albo też octanem wapniowym. Odsączony szczawian wapniowy wyżarza się nad mieszkiem aż do stałego ciężaru i waży jako tlenek wapniowy, który potrzeba jeszcze zbadać na kwas siarkowy i fosforowy. W tym celu rozpuszcza się go w kwasie solnym, rozczyn dzieli na dwie części i w jednej połowie strąca się kwas siarkowy ilościowo za pomocą chlorku barowego, do drugiej dolewa się amoniaku i potem kwasu azotowego i strąca w niej kwas fosforowy rozczynem molybdenowym.

Od ilości tlenku wapniowego odciąga się ilość siarkanu wapniowego odpowiadającą

znalezionej ilości siarczanu barowego (1 cz. $BaSO_4$ = 0·584 cz. $CaSO_4$) i ilość fosforanu wapniowego odpowiadającą znalezionej ilości pirofosforanu magnowego (1 cz. $Mg_2P_2O_7$ = 1·4 cz. $Ca_3P_2O_8$) i z reszty pozostałej po odciągnięciu obrachowuje się rozpuszczalny kwas szczawiowy (1 cz. CaO = 1·607 cz. $C_2H_2O_4$).

b. C-z-T-y k-w-a-s s-z-c-z-a-w-i-o-w-y. 5 g guana nagotowuje się z 20 g węglanu sodowego i z 200 cc wody, ciecz po oziębieniu rozcieńcza wodą do 500 cc, mięsza i sączy przez suchy sączek.

50 albo 100 cc przesączu nakwasza się kwasem octowym i oznacza w nich kwas szczawiowy według powyższego sposobu.

7. Wilgoć.

Ponieważ przy ogrzewaniu surowego guana do 110° C. ulatniają się także sole amonowe, do wody, w tych wypadkach, gdzie się o ścisłość rozchodzi, oznacza się w ten sposób, że 2 g subst. wsypuje się do łódki porcelanowej, łódkę wsuwa do rurki szklanej umieszczonej na łaźni powietrznej albo na łaźni wodnej, przyczem jeden koniec rurki szklanej łączy się z rurką wydętą w kulę, która zawiera kawałki pumexu zwilżone kwasem siarkowym podczas gdy drugi koniec spaja się z przyrządem kulistym zawierającym 10 cc miarecz. kwasu siarkowego a nakoniec cały przyrząd z aspiratorem. Po włożeniu przyrządu w ten sposób ogrzewa się łaźnią wodną albo powietrzną do 100–110° C. i przez przyrząd przeprowadza powoli suche, amoniaku nie zawierające powietrze. Po jednogodzinnem suszeniu dowiaduje się łódkę prze-

celanowej wraz z substr., mianowicie amoniak zebrany w odbieralniku i ciężar jego odejmuje od ogólnej straty na wadze; różnica podaje ilość wilgoci zawartej w badanej substr.

8. Popiół, piasek i prawdziwość.

Popiół i piasek oznacza się jak przy mące z kości str. ....

Surowe, naturalne, peruwiańskie guano należy w obecnym razie już do nadkości. Towary oznaczone liczbami I i II a sprzedawane jako prawdziwe guano, są już po części rozkwaszone, a mianowicie 10-15% kwasu siarkowego o 60-6% Bé, i zawierają kwas fosforowy w stanie do połowy rozpuszczalnym.

Ponieważ dobroć guana, szczególniej co do ilości w niem zawartego N, zmniejsza się z każdym dniem, zatem dostawcy starają się ilość azotu powiększyć przez dodawanie do niego saletry albo innych ciał N zawierających.

Zatem tylko takie guana powinny nazywać się „guanem peruwiańskiem" które prócz kwasu siarkowego do rozkwaszenia ich użytego, nie zawierają żadnej innej przymieszki. Koszta wszystkie inne mieszaniny należy odróżniać od prawdziwego, domieszki nie zawierającego towaru, przez nadawanie im odpowiednich nazw np: „mięszanego guana peruwiańskiego" albo „saletrowanego guana peruwiańskiego."

Do dochodzenia p-r-a-w-d-z-i-w-o-ś-c-i guana może posłużyć:

a. badanie na k-w-a-s m-o-c-z-o-w-y; 1-2 g guana z kwasem azotowym do suchości wyparowane daje pozostałość żółtą albo cegiasta, która barwi się pię-

knie purpurowo-czerwono na dodaniem małej ilości amoniaku (próba murexydowa) a następnie pięknie niebiesko-czerwono na dodaniem ługu sodowego albo potasowego.

Ta reakcya (barwienia guana peruwiańskiego na czerwono) udaje się tylko w rzadkich wypadkach. Lepiej (choć też nie zawsze na pewno) jest wygotować 15–20 g guana peruw. z ługiem sodowym albo potasowym, przesączyć na gorąco, przesącz zaprawić kwasem solnym albo siarkowym i wydzielinę ulworzoną po 1–2 dniach zbadać na kwas moczowy.

b. oznaczenie p-o-t-a-s-u; prawdziwe guano peruw. zawiera 2–4% potasu, lecz można je łatwo skutecznie domięszać.

c. oznaczenie k-w-a-s-u s-z-c-z-a-w-i-o-w-e-g-o; guano per. o tyle więcej kwasu szczawiowego zawiera, im więcej w nim znajduje się azotu, a mianowicie do 18% kwasu szczawiowego przy 8–10% azotu.

W trzech gatunkach peruw. guana per. z ostatniego dowozu znaleziono:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	%	%	%	%	%	%
~~Tego~~ azotu ogólnie	8·13	7·86	7·26	5·96	6·01	3·33
azotu z amoniaku	6·53	6·30	5·77	3·63	3·06	2·06
~~tego~~ fosforowego kwasu ogólnie	14·72	14·39	15·70	18·19	17·30	22·80
potasu	2·77	2·84	2·91	1·68	2·58	3·86
tego kwasu szczawiowego	18·13	19·23	16·40	10·29	7·96	0·82
rozpuszczalnego kw. szczawiowego	7·31.	7·98	4·86	3·57	2·43	0.

Ilość kwasu szczawiowego która stać musi w odpowiednim stósunku do azotu, daje najpewniejszy punkt oparcia przy rozstrzyganiu o prawdziwości guana per., ponieważ sztuczne dodawanie tegoż ~~jużby się całkiem~~ nie opłaciłoby się zupełnie.

b. Roztworzone guano peruwiańskie.

1. Azot

oznacza się jak cały azot przy surowem guanie: str. ...

2. Rozpuszczalny kwas fosforowy

oznacza się jak w superfosfatach: str ... .

3. Potas i inne części składowe

oznacza się jak w surowem guanie per.: str. ... .

IV. Guano z Baker, z Malden, z Mejillones.

1. Azot.

Te gatunki guana zawierają tylko bardzo małą ilość azotu; w razie potrzeby oznaczania postępuje się jak przy oznaczaniu azotu w guanie per.: str. ... .

2. Kwas fosforowy

oznacza się według metod podanych dla surowego guana per.: str. ... i dla mąki z kości: str. ... .

3. Popiół, piasek i wilgoć

oznacza się jak w mące z kości: str. ... .

V. Kości palone, popiół z kości itp.

1. Kwas fosforowy.

5 g miałko roztartej subst. spopiela się według sposobu podanego przy mące z kości (popiół z kości wprost się rozpuszcza), potem gotuje przez 1/4 godziny z miernie zgęsz. kwasem solnym, wyparowywa do suchości w celu wydzielenia kwasu krzemowego, osad tuguje wodą zakwaszoną kwasem solnym i przesącza.

Pozostałość suszy się po wymyciu, żarzy i odważa; podaje ona ilość piasku znajdującego się w guanie. Przesącz rozcieńcza się do 500 cc i w 50 cc przesączu oznacza kwas fosforowy według metody molybdenowej: str. ... a, albo według metody z cytrynianem: str. ... b. Jeżeli kości palone zawierają większą ilość węgla, to roztwarza się je jak mąkę z kości: str. ....

2. Wilgoć.

5 g substancyi suszy się aż do stałego ciężaru przy 105–110 °C.

3. Kwas węglowy i tlenek wapniowy.

Kwas węglowy oznacza się w 3 g substancyi według sposobu, jaki podałem już przy „gruncie": str. ..., albo jak przy „marglu": str. ....

Jeżeli równocześnie znajduje się także i wapno żrące, to drugą próbkę zwilża się w tygielku rozczynem węglanu amonowego, wyparowywa wilgoć w nakrytym tygielku, całą tę czynność uskutecznia kilka razy i nakoniec ogrzewa ostrożnie cokolwiek mocniej, jednak nie do żaru, tak, aby się żadna cząstka węgla nie spaliła. Poczem w pozostałości oznacza się ponownie kwas węglowy i z różnicy jaka ~~wypada~~ zachodzi (po-

między pierwszem a drugiem oznaczeniem, odpowiadającej większej ilości znalezionego kwasu węglowego, obrachowuje się wapno zrazu; 1 cz. CO_2 = 1·273 cz. CaO.

4. Kwas siarkowy i kwas solny.

Przy wykrywaniu tych składników roztworów rozcieńczony, przyprowadzony przez rozpuszczenie substancyi w kwasie azotowym strąca się azotanem baryowym wz. azotanem srebrowym.

VI. Mineralne fosfaty.

a. Guano Thomas'a.

1. Kwas fosforowy.

W celu oznaczenia kwasu fosforowego w fosfatowej mące Thomas'a rozkłada się 5-10 g substancyi w kwasie solnym, albo w wodzie królewskiej, albo w kwasie siarkowym. Niemieccy chemicy według umowy do rozkładania używają:

α) k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o. A. Loge zaproponował następujący z do dziś najlepszy znany sposób: 10 g mąki fosfatowej zwilża się wodą w ½ l kolbie z kwarcowego szkła i miesza z 50 cc rozcz. kwasu siarkowego. Później mieszaninę ogrzewa się albo na łaźni powietrznej lub wodnej albo nad wolnym płomieniem na siatce drucianej, dopóki pary białe nie zaczną się wydobywać. Przy ogrzewaniu nad wolnym ogniem rozkładanie ukończyć można w przeciągu ¼ godziny. Później studzi się kolbę a mieszaninę rozcieńcza po trochu, miesza dokładnie i przesącza. Przesączona ciecz mąci się często po dłuższym czasie w skutek wydzielającego się siarczanu wapniowego, który

jednak rozpuszcza się na nowo w cytrynianie amonowym. Na to nie zwraca się uwagi i do 50 cc roztworu dolewa się 20 cc roztworu kwasu cytrynowego, zobojętnia prawie zupełnie 10% amoniakiem i w dalszym ciągu postępuje według metody z cytrynianem jak na str. ... b.

M. Märcker poleca następujący sposób używany na stacyi doświadczalnej w Halli:

10 g mączki fosfatowej zwilża się w szalce porcelanowej małą ilością wody, na mięszaninę nalewa około 5 cc rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:1) i po stwardnieniu masy (co w krótkim czasie następuje) zaprawia 50 cc zgęsz. kwasu siarkowego; masę tę roztwarza się przez mięszanie i silne ogrzewanie przez pół godziny na łaźni piaskowej. Przed zupełnem ostygnięciem rozcieńcza się masę 50-75 cc wody, spłukuje do ½ l kolby, po ostygnięciu rozcieńcza do 500 cc, przesącza przez g-r-u-b-y sączek i do 50 cc (=1 g substancyi) przesączu dolewa 100 cc roztworu cytrynianu (Märcker'a, str. ...), ostudza, wreszcie dolewa 25 cc mięszanki magnezyowej i silnie skłóca.

Roztwarzanie mączki fosfatowej Thomas'a za pomocą kwasu siarkowego ma tę zaletę, że przez to z jednej strony wydzielonym zostaje kwas krzemowy prawie zupełnie a gips po większej części, które to ciała utrudzają późniejsze strącanie kwasu fosforowego (str. ...), i z drugiej strony prawie zupełnie usuwa glin, tak, że w ten sposób otrzymuje się zawsze roztwory, które zawierają prawie jednakowe

ilości gipsu i glinu. W ten sposób wyniki otrzymane za pomocą metody z cytrynianem wypadają jednostajniej dla kwasu fosforowego. Jeżeli się kwas fosforowy oznacza według metody molybdenowej, to wolny kwas siarkowy jest według R. Fresenius'a bez wpływu na tworzenie się osadu molybdenowego. Obecny tlenek żelazawy utlenia się od kwasu azotowego znajdującego się w rozczynie molybdenowym. Roztwarzanie kwasem siarkowym ma jednak tę złą stronę, że nierozpuszczalny gips osadza się na ścianach naczynia i może być powodem błędnego oznaczenia, ponieważ zawiera w sobie rozczyn fosforanu.

Z tego powodu lepiej jest przeprowadzić roztwarzanie za pomocą

β) k-w-a-s-u s-o-l-n-e-g-o. 5-10 g mąki fosfatowej wśród nieustannego mięszania wyparowywa się do suchości na łaźni wodnej z 75 wz. 150 cc zgęsz kwasu solnego; osad ogrzewa przez ½ godziny na łaźni powietrznej — albo też przez 1-2 godzin na łaźni wodnej — w celu wydzielania kwasu krzemowego, — ługuje na ciepło wodę zakwaszoną kwasem solnym, spłukuje rozczyn wraz z częściami nierozpuszczonemi do ½ l kolby, ostudza, po ostudzeniu rozcieńcza do 500 cc, mięsza dokładnie, sączy przez suchy sączek i 50 cc przesączu strąca według metody z cytrynianem albo według metody molybdenowej.

W celu zupełnego roztworzenia mączki fosfatowej użyć także można w-o-d-y k-r-ó-l-e-w-s-k-i-e-j zamiast kwasu solnego.

Przyczem bardzo łatwo wykryć można za wielką ilość kwasu fosforowego, gdyż obecny fosfor utlenia się na kwas fosforowy. Chociaż i przy roztwarzaniu kwasem siarko-

wym i solnym utlenioną zostaje pewna część fosforu na kwas fosforowy, jednak różnice te są zawsze bardzo małe i ostatecznie jest rzeczą obojętną czy do rozkwaszania używa się kwasu siarkowego, solnego, czy też wody królewskiej.

2. Kwas krzemowy, mangan, żelazo, wapno, magnezya, kwas węglowy, siarka.

Kwas krzemowy wydziela się przez wyparowanie substancyi z kwasem solnym wz. z wodą królewską i oznacza w osadzie pozostałym po wytrawowaniu jej wodą zakwaszoną kwasem solnym, odsączeniu i wymyciu. Jeżeli zaś piasek uważa się jako domieszkę, to odważoną pozostałość gotuje się z roztworem węglanu sodowego i z małą ilością ługu sodowego i odważa po wymyciu pozostały nierozpuszczony piasek (por. str. ...).

Mangan, żelazo, wapno i magnezyę oznacza się w roztworze kwasem solnym zakwaszonym według sposobów podanych przy „gruncie" str. ... – ....

Przez H. Ummerdorff'a zaproponowany sposób do oznaczania samego przez się wapna, przez strącanie tegoż, bez względu na żelazo i kwas fosforowy wprost w s-t-a-b-o HCl zakwaszonym roztworze za pomocą szczawianu amonowego, nie daje ścisłych wyników, ponieważ osad zawiera zawsze mniejsze lub większe ilości manganu. W celu dokładnego oznaczenia wapna należy pierwej żelazo i mangan (str. ... i ...) wydzielić i w otrzymanym roztworze, zakwaszonym kwasem octowym strącać wapno szczawianem amonowym.

Co do oznaczania kwasu węglowego por. str. ..., co do siarki str. ... .

3. Ciężar gatunkowy.

Pojedyncze gatunki ~~mąki~~ mączki posfatowej Thomas'a z powodu niejednakowej zawartości metalicznego żelaza posiadają często różny ciężar gat. Oznaczenie zaś (e.g. mączki posfatowej uskutecznia się jak przy „cemencie" str. ....

4. Stopień rozpuszczalności kwasu fosforowego.

Stopień rozpuszczalności kwasu fosforowego można bliżej poznać przez badanie mączki rozcieńczonym kwasem octowym lub cytrynianem amonowym (por. str. ....).

5. ~~Delikatność mąki~~ Stopień sproszkowania mączki.

50 g mąki posfatowej przesiewa się rękami albo w odpowiednim przyrządzie przez 15 minut przez sito, o średnicy nie mniejszej niż (na) 20 cm, zrobione z blanki drucianej Nr. 100, pochodzącej z fabryki Amandus'a Kahl'a (Hamburg). Różnica pomiędzy 50 g a ilością pozostałą na sicie podaje ilość ~~delikatnej mąki~~ miałkiej mąki.

Do odpowiedniego przesiewania używać można przyrządu poleconego przez A. Fleischer'a, wyrabianego przez Mech. Fr. Wieland'a w Bremie (fig. 20), urządzonego do poruszania ręką albo za pomocą motoru wodnego. (Przy tym przyrządzie) Płyta D utrzymuje sito S za pomocą śruby K.

Koło R służy do łączenia przyrządu z kołem motoru wodnego. Zakrzywiony wałec W powoduje wznoszenie i obniżanie się sita; przy zwykłem poruszaniu ręką sito porusza się na minutę około 200 razy.

Obok tego przyrządu można także używać przyrządu A. Müller'a ~~z roku 1874~~ (fig. 21).

Przy oznaczaniu ilości miałkiej mąki trafiają się nieraz bardzo znaczne różnice

Powodem tego jest często niejednakowe sito — bo nawet siatka druciana sprowadzana z jednej i tej samej fabryki nie jest zawsze jednakową, albo też sito zużywa się przez dłuższe używanie, dla czego też należy je często odmieniać — albo też sposób przesiewania; przy poruszaniu za pomocą maszyny i przy ruchu prostopadłym ilość mąki jest zazwyczaj większą niż przy poruszaniu ręcznem a poziomym ruchu sita. Różnice zatem dochodzące kilku odsetek nie są rażące i prawie nie można ich uniknąć.

Jeżeli mąka z żużli zawiera kawałki żużli wielkości prosa; to należy je pierwej według propozycyi Fleischer'a odsiać przez odpowiednie sito i osobno w zestawieniu umieścić. Niekiedy w mące fosfatowej trafiają się grudki, spowodowane przypadkowem dostaniem się do niej wody, które jednak rozpadają się na pył przez dłuższe przesiewanie albo słabe roztarcie.

Fig. 20. Przyrząd pytlowy do mąki fosfatowej.

b. Fosforyty, apatyty, koprolity itp.

1. Kwas fosforowy.

5 g o ile możności najdrobniej roztartej masy gotuje się w kolbce albo na szalce porcelanowej — przy większych ilościach węglanów kolbkę albo szalkę nakrywa się szkłem zegarkowem albo taflą szklanną — przez pół godziny z wodą królewską (3 cz. kwasu solnego (c. g. 1·12 i cz. kwasu azotowego (c. g. 1·25) albo na łaźni wodnej podparowywa do suchości, ogrzewa na łaźni powietrznej w celu wydzielenia kwasu krzemowego, ługuje wodą zakwaszoną kwasem solnym, przesącza, przesącz rozcieńcza do 500 cc i 50 cc przesączu

bada albo według metody molybdenowej: str. ... , albo według metody z cytrynianem: str. ... .

M. Märcker poleca następujące roztwarzanie jak przy mące z kości: str. ... : 5 g drobno sproszkowanej substancyi gotuje się silnie w ½ l flaszce z szkła dobrze studzonego z 20 cc dymiącego kwasu azotowego i 50 cc zgęsz. kwasu siarkowego o c. g. 1·84, ostudza, rozcieńcza do 500 cc, przesącza przez sączek z ~~filtej~~ (g-s-o-l-g) bibuły, 50 cc całkiem czystego przesączu zobojętnia w przybliżeniu amoniakiem, dolewa 100 cc roztworu cytrynianu (p. Märcker'a, str. .... b) ostudza i po dodaniu 25 cc mięszanki magnezyowej mięsza przez pół godziny itd.

2. Kwas węglowy

oznacza się w 3–5 g substancyi jak przy „gruncie": str. ... , albo jak przy „margli" ~~str. 105.~~ str. ... .

3. Wilgoć.

5 g miałko sproszkowanej subst. suszy się przy 105–110° C. aż do stałego ciężaru.

c. Strącone fosforany.

1. Cały kwas fosforowy.

5 g substancyi gotuje się aż do rozpuszczenia w ½ l kolbie z kwasem solnym; potem ~~roz~~ studzi, rozcieńcza po znak, przesącza przez suchy sączek i 50 cc przesączu bada się według metody molybdenowej: str. ... , albo według metody z cytrynianem: str. ... .

2. Kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie

oznacza się według metody podanej na str. ... .

3. Oznaczenie kwasu fosforowego potrącanego

z tlenkiem żelazowym i z glinem.

100 cc roztworu otrzymanego pod 1.x) zaprawia się po ostudzeniu amoniakiem a potem kwasem octowym, przesącza po ustaniu się osadu, osad wymywa, pozostałość na sączku rozpuszcza znowu w kwasie solnym, sączek dobrze wymywa, poczem przesącz wśród ostudzania zaprawia ~~się~~ ponownie amoniakiem, potem kwasem octowym, przesącza itd.

Osad należy dwa razy w ten sposób strącać, aby otrzymać strąt całkiem wolny od fosforanu wapniowego.

Poczem ciecz po ustaniu się osadu przesącza się, osad zimną wodą wymywa, żarzy, waży i połowę ciężaru osadu wstawia w rachunek jako tlenek żelazowy + glin.

Podług M. Glaser'a metoda ta wykazuje znaczne różnice, bo z jednej strony fosforan glinowy pozostaje mniej już to więcej w rozpuszczeniu, odpowiednio do ilości dodanego kwasu octowego, gdy z drugiej strony nie zawsze cała ilość tlenku żelazowego i glinu połączoną jest z kwasem fosforowym. W tym wypadku strącają się od amoniaku tak żelazo jak i glin częściowo tylko jako wodniki, które są rozpuszczalne w kwasie octowym, zatem nietylko że zostają dla rozbioru utraconemi, ale jeszcze rozpuszczają ~~działają na~~ fosforan żelazowy i glinowy.

E. Glaser proponuje zatem następujący sposób:

5 g fosforanu rozpuszcza się w wiadomy sposób w 25 cc kwasu azotowego o c. g. 1·2 i

x) Jeżeli żelazo znajduje się jako tlenek żelazawy, to potrzeba utlenić je przez dodanie kilku kryształków chloranu potasowego.

w około 12·5 cc kwasu solnego o c. g. 1·12 i rozcieńcza do 500 cc.

100 cc tego przesączu = 1 g subst. wlewa się do 1/4 l kolby i dodaje 25 cc kwasu siarkowego (c. g. 1·84. Kolbkę pozostawia się 5 minut w spokoju, potem skłóca kilka razy, dolewa około 100 cc wyskoku (95%), po ostudzeniu rozcieńcza wyskokiem po znak i skłóca dobrze. Po chwili ciecz zmniejsza swoją objętość; kolbkę odtyka się kilka razy, znowu dolewa wyskoku po znak, zatyka kolbkę i kłóci ponownie. Po upływie pół godziny – R. Jone zaleca odstawić ciecz na 12 godzin w celu zupełnego wydzielenia się gipsu – przesącza się, 100 cc = 0·4 g subst. podparowywa w szalce platynowej aż do wydalenia wyskoku, rozczyn zaś pozbawiony już wyskoku rozcieńcza w kubku 50 cc wody i ogrzewa do wrzenia. Poczem kubek zdejmuje się z ognia, dolewa do cieczy amoniaku aż do alkalicznego oddziaływania, ustawia napowrót nad płomieniem i nadmierny amoniak wydala przez dłuższe gotowanie. Poczem ciecz ostudza się, przesącza, osad wymywa gorącą wodą, żarzy i odważa jako fosforan żelazowy + fosforan glinowy a połowę ciężaru osadu przyjmuje się jako tlenek żelazowy i glin.

Za pomocą tej metody dochodziliśmy do pewnych wyników.

A. Stutzer proponuje następującą metodę:

Z rozczynu surowego fosfatu uskutecznionego za pomocą kwasu solnego (5 g subst. gotuje się z 50 cc HCl (c. g. 1·12 i rozcieńcza wodą do 500 cc) odmierza się 100 cc, (= 1 g subst.), alkalizuje amoniakiem i potem zakwasza słabo kwasem octowym. Wydzielony fosforan żelaza i glinu zbiera się na fałdowanym sączku, ściany kubka

zestrzykuje się jeszcze raz wodą i tę wodę wlewa jeszcze na sączek. Po zupełnem odcieknięciu cieczy wrzuca się sączek wraz z zawartością do poprzednio używanego kubka, wlewa 150 cc roztworu molybdenowego, miesza przez 5 minut za pomocą przyrządu do mieszania, poruszanego mechanicznie albo przez turbinę (por. str. ....), albo też ogrzewa na łaźni wodnej. Poczem osad, składający się z fosforanu molybdenowo-amonowego, odsącza się, przesącz słabo alkalizuje amoniakiem i ogrzewa przez 10 minut na łaźni wodnej. Tlenek żelazowy + glin zbiera się teraz na małym sączku. Ten osad jest jeszcze niekiedy zanieczyszczonym ~~jeszcze~~ małemi ilościami kwasu molybdenowego; dlatego też dla oddzielenia jego rozpuszcza się ~~więc~~ osad jeszcze raz w kwasie solnym, strąca w podobny sposób jak poprzednio przez dodanie amoniaku i otrzymuje tlenek żelazowy + glin zupełnie wolne od wszelkich domieszek.

R. Jones poleca, aby dwie metody połączyć razem tz. wydzielić fosforan żelazowy + glin podług metody Glaser'a i z nich strącić czyste wodniki podług metody Stutzer'a.

4. Oznaczenie ilości arsenu w strącie używanym do wypasania.

a. D-o-w-ó-d j-a-k-o-ś-c-i-o-w-y. W tym celu polecam bardzo dogodną metodę Gutzeit'a:

Do większej rurki odczynnikowej wsypuje się 1-2 g subst., dodaje około 1 g ch. cz. cynku i 10 cc dobrze rozcieńczonego ch. cz. kwasu solnego, otwór rurki lekko zatyka czopkiem z waty (aby przytrzymać wytryskające kropelki cieczy), nakrywa

bibułą napojoną na zimno nasyconym roztworem azotanu srebrowego (1:1) i odstawia w przestrzeń miernie oświetloną. Jeżeli na bibule powstaje żółta plama, to substancya zawiera arsen.

Cynk nie powinien zawierać ani śladu siarczku cynkowego, równie jak HCl arsenu, o czem ~~się~~ dla pewności przekonać się należy, robiąc „ślepą próbę" tj. przeprowadzając doświadczenie bez dodawania substancyi.

b. I-t-o-ś-c-i-o-w-e o-z-n-a-c-z-e-n-i-e: ~~subst~~: Według umowy ces. rady zdrowia (10–20 g subst.) rozpuszcza się w parownicy porcelanowej w dostatecznej ilości ~~10–20 g~~ a mianowicie około w 25 cc ch. cz. HCl c.g. 1·10–1·12 i 75 cc H_2O, potem dodaje 0·5 g chloranu potasowego, parownicę umieszcza na łaźni wodnej i skoro ciecz przyjmie ciepłotę łaźni wodnej, dodaje jeszcze co 5 minut po małej ilości chloranu potasowego, w ogóle około 2 g i uzupełnia podczas ~~tego~~ ogrzewania wyparowaną wodą. Ciecz przesącza się po ostudzeniu, przesącz ogrzewa w kolbce aż do zniknięcia woni chloru, wodę zaś do opłukiwania użytą podparowywa osobno na łaźni wodnej aż do 50 cc, poczem miesza razem obie ciecze. Cała ilość cieczy nie powinna przenosić 8–10 krotnej objętości do rozbioru użytego HCl tj. powinna wynosić 200–250 cc.

Do tej cieczy ogrzanej na 60–80 °C. wprowadza się przez 3 godziny wolny strumień czystego i wymytego H_2S ogrzewa do tej samej ciepłoty, odstawia ciecz w ciepłe miejsce na 12 godzin, przesącza, omywa dobrze wodą siarkowodową, osad jeszcze wilgotny zwilża siarczkiem amonowym — (albo mieszaniną 4 cc siarczku amonowego + 2 cc ~~[illegible]~~ amoniaku c.g. 0·96 + 15 cc wody), wymywa wodą zawierającą siarczek a-

molowy, przesącz podprażowuje w szalce porcelanowej do suchości, pozostałość oblewa 3 cc czerwonego kwasu azotowego dymiącego, wyparowuje przy miernej ciepłocie i w danym razie jak Hugo wyparowuje z dymiącym kwasem azotowym dopóki wilgotny osad nie przybierze barwy żółtej. Wilgotny jeszcze osad alkalizuje się węglanem sodowym, dodaje 2 g mieszaniny przysposobionej z 3 cz. czystej wody i z 1 cz. najczystszego azotanu srebrowego, suszy, poczem ogrzewa aż do chwili, gdy zaczynie się topić. Skop fuguje się ciepłą wodą, roztwór przesącza i do przesączu dolewa taką ilość kwasu azotowego, aby ciecz jeszcze kwaśno odczyniała po wypędzeniu kwasu węglowego przez wygotowanie. Ciecz potem zagęszcza się cokolwiek, w razie potrzeby przesącza i po zupełnem oziębieniu miesza z równą objętością roztworu molybdenowego (por. „roztwory" Nr. 3 przy końcu) i dostawia w miejsce ciepłe na kilka godziny. Jeżeli powstanie żółty osad (pochodzący od kwasu fosforowego zawartego w niedostatecznego wymycia siarczku arsenowego), to należy ciecz przesączyć. Przesącz, albo też czystą ciecz, która się nie zmieniła od roztworu molybdenowego ogrzewa się w kolbie na łaźni wodnej aż do chwili, kiedy się zaczynie wydzielać kwas molybdenowy, co następuje po 5 minutach ogrzewania w cieplocie wrzenia.

Wtedy ciecz przesącza się, pozostałość na sączku wymywa się rozcieńczonym roztworem molybdenowym (100 cz. roztworu molybdenowego, 20 cz. kwasu azotowego c.g. 1·2 i 80 cz. wody, osad rozpuszcza w 2-4 cc rozcieńczonego amoniaku (1:2) zbiera przesącz 1/4 obj. wyskoku i kilka cc mieszanki magnezyowej, osad dosącza po pewnej chwili, wymywa rozcieńczonym amoniakiem (1 cz. amoniaku, 2 cz. wody, 1 cz. wyskoku) suszy i pra-

prowadza przez wyzarzenie w pyroarsenian magnowy ($Mg_2As_2O_7$).

W tym celu przenosi się o ile możności najdokładniej suchy osad na szkiełko zegarkowe, sączek zwilża roztworem azotanu amonowego, suszy i spala ostrożnie w tygielku porcelanowym. Do ziębionego tygielka wkłada się szkiełko zegarkowe wraz z osadem ogrzewa najpierwej na łaźni wodnej do 130° C., potem przez dwie godziny na gorącej łaźni piaskowej, wreszcie 1-2 godzin na płycie żelaznej lampą ogrzewanej i nakoniec dłuższy czas nad samą lampą. (1 cz. $Mg_2As_2O_7$ = 0·4839 cz. arsenu = 0·6387 cz. kwasu arsenowego.)

H. Dresenius poleca postępować w następujący sposób:

10 g subst. wsypuje się do ½ l retorty opatrzonej szyjką, zrobionej z szkła potasowego, dolewa 100 cc rozcz. HCl (c. g. 1·19 i po rozpuszczeniu się większej części skrętu 5 cc na zimno nasyconego roztworu półtorachlorku żelazowego. Szyję retorty zagiętą pod kątem rozwartym łączy się z chłodnicą, której rurka szerzelnie wchodzi do szyi odbieralnika o pojemności 700-800 cc. Do odbieralnika wlewa się 200 cc wody, wstawia go do chłodnicy wodą napełnionej a szyjkę jego łączy się jeszcze z rurką Peligot'a, w której znajduje się mała ilość wody.

Ciecz przechłodza się aż do małej pozostałości. W ten sposób udaje się przez przechłodzenie całą ilość arsenu przeprowadzić do odbieralnika.

Ciecze znajdujące się w odbieralniku i w rurce Peligot'a mieszą się razem, przeprowadza przez nie w pierwszej chwili wśród ogrzewania, potem na zimno kwas

siarkowodorowy, odstawia na 12 godzin, sączy, osad wymywa wodą siarkowodorową, wyskokiem, dwusiarczkiem węgla i znowu wyskokiem i wreszcie odważa jako trójsiarczek arsenu.

Odważony siarczek arsenu można jeszcze rozpuścić w amoniaku i w węglanie amonowym. Jeżeli przykładem pozostaje jeszcze pewna część ciał organicznych, to siarczek arsenu wydziela się ponownie i już w stanie czystym z amoniakalnego roztworu za pomocą kwasu solnego i przez wprowadzenie kwasu siarkowodorowego.

VII. Superfosfaty.

1. Azot.

1–1·5 g subst., jeżeli zawiera azot w formie amoniaku albo organicznych ciał, spala się według metody Kjeldahl'a: str. .... , albo według metody Will–Varrentrapp'a str. .... .

Jeżeli superfosfaty zawierają azot częściowo w formie kwasu azotowego, to postępuje się jak przy guanie peruwiańskiem: str. ... wz. str. ... Nr. 3 albo str. ... Nr. 4.

Jeżeli nad całą ilość azotu znajduje się jako kwas azotowy, to 50 cc wodnego roztworu (= 20 g na 1 L) rozcieńcza się do 100 cc i dalej rozbiera według metody redukcyjnej: str. .... , albo też (używając 33 g superfosfatu chilijskiego na 1 L) według metody Schlösing–Wagner'a str. .... .

2. Kwas fosforowy w wodzie rozpuszczalny.

a. P-r-z-y-g-o-t-o-w-a-n-i-e r-o-z-c-z-y-n-u. — α. 20 g subst. rozmąca się z wodą — tj. tłuczkiem lekko ugniata a nie rozciera na proszek, — mętną ciecz zeszlamuwuje do litrowej flaszki, osad w szalce rozmąca z wodą jeszcze raz (lub 3-4 razy gdy jest gruboziarnisty) i wreszcie wszystko spłukuje do tej samej flaszki. Początkowo nalewa się tylko 800 cc wody, albo odrazu napełnia kolbę po znak i odstawia na 2 godziny przy ciepłocie pokojowej i często kłóci. Rozczyn do 1000 cc rozcieńczony, przesącza się przez suchy sączek i w krotnej części przesączu np. w 25 cc = 0·5 g subst. oznacza kwas fosforowy. Jestto sposób używany do tego czasu na podstawie zawartej umowy.

β. Ponieważ jednak rozcieranie i kłócenie pozostawia za wiele pola do samowoli pojedyńczych osób, zaproponował więc K. Müller, aby rozczyny z superfosfatów przysposabiać przez pojedyńcze maszynowe kłócenie.

10 g superfosfatu wprost bez rozcierania i 400 cc wody (albo 20 g w litrowej flaszce z 800 cc wody) skłóca się w 1/2 l flaszce przez pół godziny w odpowiednim przyrządzie do kłócenia. W ten sposób można także dobrze rozdzielić i wykłócić grudki i twarde kawałeczki. K. Müller przy porównawczych badaniach otrzymywał zupełnie zgodne wyniki tak przez kłócenie jako też i przez odszlamowywanie.

a. Stützer dochodził do zadawalniających wyników po 1/4 godzinnem kłóceniu, do dziś jednak robimy próby, czy substancyę z wodą należy kłócić przez 1/4 czy przez 1/2 godziny.

Do wykłócenia używać można poniżej umieszczonego przyrządu A. Stützer'a, którym posługiwać się także można przy odsiewaniu żużli Thomas'a, nasion przy ich sprawdzaniu, do kłócenia mléka przy oznaczeniach ilości tłuszczu według areometrycznej metody Soxhlet'a.

Fig. 21 a. Przyrząd Stutzer'a do kłócenia.

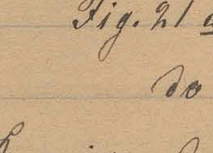
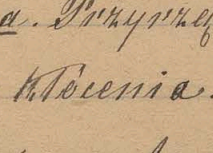


Fig. 21 b. Młynek wodny do poruszania przyrządu do wykłócania.



Powyższy drzeworyt ma podawać jedynie sposób urządzenia podobnego przyrządu. Przy przeprowadzaniu licznych ~~przyrzą~~ rozbiorów tego rodzaju urządzić można przyrząd na 6 i więcej flaszek, zbudowany na zasadzie przyrządu służącego do przesiewania mąki fosfatowej (str. ...) poleconego przez M. Fleischer'a, albo na zasadzie przyrządu Soxhlet'a, używanego do areometrycznych oznaczeń tłuszczu.

Maszynowe otrzymywanie wodnych rozczynów z superfosfatów tj. wykłócanie (za pomocą maszyny) ma bezwątpienia większe zalety niż dawniej używane rozcieranie i odszlamowywanie. Wykłócanie bowiem usuwa indywidualny wpływ i prowadzi prędzej do celu.

W k-a-ż-d-y-m r-a-z-i-e o-d s-p-o-s-o-b-u p-r-z-y-s-p-o-s-a-b-i-a-n-i-a w-o-d-n-y-c-h r-o-z-c-z-y-n-ó-w z s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-ó-w z-a-l-e-ż-y w p-i-e-r-w-s-z-e-j l-i-n-i-i w-y-n-i-k r-o-z-b-i-o-r-u a n-a-l-e-ż-y ż-y-c-z-y-ć s-o-b-i-e, a-b-y w-s-z-ę-d-z-i-e w j-e-d-n-a-k-o-w-y s-p-o-s-ó-b p-o-s-t-ę-p-o-w-a-n-o.

Przy rozcieraniu i odszlamowywaniu substancyi podług powyższego sposo-

bu ~~wystarcza~~ można wytrawiać ~~krócej~~ (przez czas krótszy) niż przez 2 godziny a mianowicie przez ½-1 godziny i przez przeciąg tego czasu często kłócić.

Przy superfosfatach zawierających ż-e-l-a-z-o i g-l-i-n wz. takich, które zawierają wolny kwas fosforowy, wykryć można nie rzadko tem mniejszą ilość rozpuszczalnego kwasu fosforowego, im dłużej się wytrawia, a to bez wątpienia z tego powodu, że następuje zamiana chemiczna w połączeniach zawierających kwas fosforowy, żelazo i glin. ~~ulegają zamianom chemicznym~~

Z tego powodu przy badaniu superfosfatów należy używać wody o stale oznaczonej ciepłocie 17° C. nie przez ~~chodzącej~~ kraczającej, gdyż ciepło przyspiesza rozkłady chemiczne.

Zresztą różnice występują częściej tylko przy pewnej oznaczonej klasie superfosfatów, mianowicie przy superfosfatach przysposobionych z fosfatów zawierających żelazo, glin albo fluor, rzadziej zaś przy rozbiorze superfosfatów z mąki kościanej i odmian guana.

~~Należy zaś oczekiwać, czy podaną będzie~~ W ogóle oczekujemy jeszcze, aby wynaleziona została pod każdym względem dobra metoda nadająca się do rozbioru pierwszych odmian superfosfatów, które ~~jeszcze~~ nawet w stanie naturalnym zmieniać ~~się~~ mogą swoją zawartość w przeciągu krótkiego czasu (podczas przechowywania i przesełki).

b. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-e-g-o w w-o-d-z-i-e. Dwa razy po 25 cc powyższego roztworu = 0·5 subst. rozcieńcza się 25 cc wody, miesza z 10 cc roztworu octanu amonowego i w razie gdy nie występuje nawet ślad jakiegokolwiek zmętnienia, dokładnie miareczkuje roztworem uranowym: str.

... B. Przy superfosfatach zawierających więcej niż 20 % rozp. kwasu fosforowego 25 cc roz-
czynu rozcieńcza się wodą do 100 cc i do miareczkowania odmierza tylko po 50 cc.

Jeżeli za dodaniem octanu amonowego występuje znaczne zmętnienie, lub gdy się rozbiera superfosfaty nieoznaczonego składu, to, w obec tego że metoda uranowa nie jest całkiem pewną, oznaczanie przeprowadzać należy zawsze podług w-a-g-i, albo też według metody z cytrynianem: str. ... b, albo podług metody molybdenowej: str. ... a. W tym celu przy superfosfatach zawierających 20 lub więcej odsetek kwasu fosforowego do rozbioru używa się 25 cc = 0·5 g subst. a 50 cc = 1 g subst. przy rozbiorze superfosfatów słabszych ~~[illegible]~~.

Przytem potrzeba jeszcze pamiętać, że tz. p-o-d-w-ó-j-n-e s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-y zawierają obok wolnego kwasu fosforowego niekiedy większe ilości tz. p-y-r-o-f-o-s-f-a-t-ó-w, które podczas rozbioru mogą się ~~[illegible]~~ usuwać przed strącaniem wz. rozkładem. Aby tego uniknąć, rozcieńcza M. Märcker 25 cc roztworu = 0·5 g subst., 50-75 cc wody, ogrzewa przez 1 godzinę z 10 cc dymiącego kwasu azotowego na łaźni piaskowej, przesyca potem amoniakiem, zakwasza potem słabo kilku kroplami kwasu azotowego, dolewa 50 cc roztworu cytrynianu (str. .... a) i 25 cc mieszanki magnezyowej i wreszcie miesza przez pół godziny za pomocą przyrządu. W ten sam sposób postępują i fabryki.

Można też roztwór przysposobiony z kwasem azotowym zaprawić 20 cc kwasu cytrynowego, zobojętnić amoniakiem i strącić potem mieszanką magnezyową (str. .... a).

Wagner i Stützer ogrzewają ten rozczyn z 10 cc kwasu azotowego przez 15 minut na łaźni wodnej albo przez 5 minut nad wolnym ogniem w kubku nakrytym szkiełkiem zegarkowem i strącają kwas fosforowy według metody molybdenowej.

Rozczyny s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-ó-w z k-o-ś-c-i ~~okazują~~ opalizują niekiedy do pewnego stopnia ~~opalizowanie~~ za dodaniem rozczynu cytrynianu; nie potrzeba jednak według zdania M. Märcker'a zwracać na to uwagi, ponieważ substancye, które powodują to zmętnienie, przechodzą nawet przez najlepsze sączki asbestowe.

3. Kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie.

Oznaczenie opisanem jest na str. ... .

4. Cały kwas fosforowy.

5 g subst. wygotowuje się (jak przy mineralnych fosfatach str. ...) z wodą królewską albo z mięszaniną dymiącego kwasu azotowego i siarkowego i kwas fosforowy oznacza według metody z cytrynianem lub molybdenowej

Przy oznaczaniu całego kwasu fosforowego materyi organicznych nie można niszczyć przez spopielenie, ponieważ przez to pojedyńczy fosforan wapniowy zamienia się częściowo w pyrofosforan, który podług okoliczności bardzo trudno można znowu ~~napowrót~~ przeprowadzić w rozczyn.

VIII. Saletra.

a. Saletra chilijska (saletra sodowa).

1. Azot.

10 g substancyi rozpuszcza się w 1 l wody i 50 cc tego roztworu barwi się według me-
tody redukcyjnej: str. ... , albo 33 g saletry rozpuszcza się w 1 l wody i w 10 cc roztworu o-
znacza azot według metody Schösing-Wagner'a: str. ... , Metody Godlewski'a: str. ... Nr. 3
nie mogę w tym wypadku polecić; metoda Loewster'a, str. ... Nr. 4 daje o wiele pewniej-
sze wyniki.

Sposób oznaczania azotu przez Strate na wodzie opisany jest na str. ... .

2. Wilgoć.

5-10 g roztartej, dobrze wymieszanej saletry wysusza się ostrożnie w obszernym
tyglu platynowym nad bardzo małym płomieniem, tak że saletra zaledwie się stapia.
Później wysusza się w suszarni i odważa. Następnie ogrzewa się przy takiej samej ciepło-
ści tak długo, dopóki następuje jeszcze strata na wadze.

3. Piasek i ciała organiczne.

20 g roztartej soli rozpuszcza się w gorącej wodzie, roztwór przesącza przez wysu-
szony poprzednio przy 110° C. i potem odważony sączek do 1 l flaszki, sączek wymywa
dokładnie gorącą wodą, sączek wraz z osadem suszy przy 110° C i waży, następnie spala i
waży ponownie.

Pierwsze ważenie podaje ilość piasku + ciał organicznych, drugie zaś ważenie
ilość samego piasku — po odjęciu ciężaru popiołu sączka.

Przesącz nas rozcieńcza się do 1000 cc.

4. Kwas siarkowy.

200 cc powyższego przesączu zakwasza się kwasem azotowym i strąca azotanem barowym. Ciecz odstawia się w ciepłe miejsce ~~przez~~ na czas dłuższy — na 12 godzin — ponieważ osad siarkanu barowego tworzy się bardzo powoli.

5. Chlor.

50-100 cc powyższego przesączu zakwasza się kwasem azotowym, strąca w ciepłocie wrzenia azotanem srebrowym i tak długo w stanie wrzenia utrzymuje, dopóki chlorek srebrowy nie utworzy zbitego osadu, poczem szybko sączy, osad wymywa, w tygielku porcelanowym żarzy z zachowaniem możliwych ostrożności i wreszcie odważa chlorek srebrowy; można też ilość chloru w obojętnym rozczynie odmiareczkować 1/10 norm. rozczynem srebrowym używając przytem obój. chromianu potasowego jako ukaziciela.

6. Wapno i magnezya.

W 500 cc powyższego rozczynu strąca się wapno w wiadomy sposób szczawianem amonowym, magnezyę zaś fosforanem sodowym.

7. Soda.

Ilości wody dochodzi się albo przez obrachowanie albo w ten sposób, że 100 cc powyższego rozczynu zaprawia się kwasem siarkowym, wyparowywa do suchości, żarzy pozostałość, potem do tygielka wrzuca małą ilość suchego węglanu amonowego, jeszcze raz żarzy w przykrytym tygielku i tę czynność tak długo powtarza, dopóki ciężar żarzonego osadu nie będzie stałym. Z pozostałego siarkanu sodowego, po odjęciu od niego siarkanu wapniowego i magnowego obrachuwuje się ilość sody przez pomnożenie prze-

0·437.

Aby się w przybliżeniu przekonać o przypuszczalnej obecności mniejszej lub większej ilości p-o-t-a-s-u w saletrze chilijskiej, rozpuszcza się powyższą ilość siarkanu — w wodzie i w małej ilości HCl i w rozczynie dokładnie oznacza kwas siarkowy za pomocą chlorku barowego. Poczem od całej ilości siarkanów odciąga się najpierwej siarkan wapniowy i magnowy i potem obrachuwuje siarkan potasowy i sodowy według następującego wzoru:

$$N = \frac{S - (A \times 0{\cdot}45919)}{0{\cdot}10{\cdot}419};\ K = A - N.$$

przyczem A oznacza całą ilość siarkanów alkalicznych, S kwas siarkowy połączony z alkaliami, N ilość siarkanu sodowego i K ilość siarkanu potasowego.

b. Saletra potasowa.

A-z-o-t, w-i-l-g-o-ć, c-h-l-o-r, k-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y, w-a-p-n-o, m-a-g-n-e-z-y-ę i p-i-a-s-e-k oznacza się według sposobu podanego przy saletrze chilijskiej.

P-o-t-a-s. 10 g saletry rozpuszcza się w 1 l wody i w 25 cc tego rozczynu oznacza potas według str. ..., przyczem w celu rozłożenia kwasu azotowego dwukrotnie wyparowywa ciecz ostrożnie do suchości z kwasem szczawiowym i pozostałość dwukrotnie wyżarza.

Albo też przez dwukrotne wyparowanie 25 cc rozczynu z kwasem solnym zamienia się saletran potasowy na chlorek potasowy, strąca kwas siarkowy chlorkiem barowym; przesącz zaprawia amoniakiem i węglanem amonowym itd. jak na str. ... . Jeżeli równocześnie oznacza się i sodę, to najpierwej odważa się całą ilość chlorków alkaliów, wyparowywa je z chlorkiem platynowym i potem w wiadomy sposób oznacza sodę i potas: str. ... .

W tym celu można się posługiwać także uprzednio doświadczeniami jak przy sale-
trze chilijskiej.

Albo też jeżeli saletra potasowa jest w-o-l-n-ą o-d k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o
i zawiera tylko małe i-l-o-ś-c-i s-o-d-y, to postępuje się w ten sposób, że rozpuszcza się ozna-
czoną ilość saletry w równej ilości wody (np. 20 albo 50 g saletry w 20 wz. w 50 cc wo-
dy), dodaje 1·5 g chlorku potasowego, w celu roztworzenia saletranu sodowego, i roztwór po zi-
mnym skłodzeniu wlewa się do 500 cc czystego (wyskoku 96%). Po ustaniu się osadu ciecz
przesącza się przy pomocy pompki ssącej, osad wymywa wyskokiem, z przesączu do-
kraplo wyskok, pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody, nalewa ponownie wysko-
kiem, sączy itd. i strącanie wyskokiem ponawia do trzeciego razu.

W ten sposób otrzymuje się roztwór azotanu potasowego, magnowego i so-
dowego, prawie wolny od azotanu potasowego; roztwór wyparowywa się ponownie
z kwasem solnym do suchości, strąca wapno skrzawianem amonowym, odsącza od osa-
du, przesącz podparowywa do suchości, wyjmuje od soli amonowych, wyparowywa zno-
wu z kwasem skrzawiowym, żarzy, pozostałość fuguje wody, przesącza i przesącz po za-
kwaszeniu kwasem solnym podparowywa z chlorkiem platynowym w sposób wiadomy.
Wodny przesącz chlorku platynowo-potasowego podparowywa się do suchości i razem
z nadmiarem chlorku platynowego ogrzewa w skrumieniu wody. Chlorek sodowy wy-
fuguje się wodą, roztwór podparowywa do suchości w odważonej szalce platynowej i nie
obwachowuje sodę z odważonej pozostałości przez pomnożenie liczbą 0·53. Osad ten nale-

ży jeszcze kawowe zbadać na wapno i magnezyę.

Bezpośrednie ważenie chlorku sodowego przez rozkład chlorku platynowo-potasowego daje w tym wypadku dokładniejsze wyniki niż pośrednie oznaczanie z różnicy pomiędzy chlorkami alkaliów i ilością chlorku potasowego, odpowiadającą chlorkowi platynowo-potasowemu.

IX. Sól amonowa, siarkan amonowy.

1. Azot.

10 g subst. (rozpuszcza się w 1 l wody; 100 cc tego roztworu mieszają się do kolbki na 500–600 cc, rozcieńcza 50 cc wody, dodaje 5–7 g wodnika potasowego i kilka kawałek cynku i odkrapia amoniak. Cały amoniak przejdzie do odbieralnika, gdy z 150 cc cieczy odkroplili się około 100 cc. Jeżeli do rozbioru używa się 100 cc roztworu = 1 g subst., to do odbieralnika potrzeba wlać 20 cc norm. kwasu siarkowego.

2. Wilgoć.

5–10 g subst. wysusza się w suszarni przy 105–110° C. aż do stałego ciężaru.

3. Jakościowe wykrycie połączeń siarczkowych (rodanków).

Wodny roztwór soli zaprawia się kilku kroplami kwasu solnego i następnie kilku kroplami chlorku żelazowego. W razie obecności rodanków występuje zabarwienie krwisto-czerwone.

X. Superfosfatgips; fosfatgips i gips.

Te trzy środki nawozowe używa się do posypywania ściajniach.

S-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-g-i-p-s jest to fosfat rozkwaszony kwasem siarkowym, zawiewający wielką ilość węglanu wapniowego; obok wielkiej ilości gipsu zawiera on kilka dziesiątych (5-7%) rozpuszczalnego kwasu fosforowego.

F-o-s-f-a-t-g-i-p-s są to wymyte pozostałości od fabrykacyi podwójnego superfosfatu; zawiera obok gipsu kilka dziesiątych (2-4%) nierozp. kwasu fosforowego.

G-i-p-s do p-o-s-y-p-y-w-a-n-i-a otrzymuje się raz przez pojedyncze rozdrobnienie naturalnie naftującego się gipsu i składa się prawie z czystego gipsu i wody krystalizacyjnej. Jako domieszki trafiają się piaseczki węglany niem alkalicznych.

1. Rozpuszczalny kwas fosforowy

oznacza się jak przy superfosfacie: str. ... .

2. Nierozpuszczalny kwas fosforowy.

Cały kwas fosforowy oznacza się podobnie jak przy superfosfacie: str. ... . Różnica pomiędzy całym a rozpuszczalnym kwasem fosforowym podaje ilość nierozpuszczalnego kwasu fosforowego.

3. Kwas siarkowy, wapno, magnezya.

5 g substr. gotuje się z rozcieńczonym kwasem solnym, przesącza do litrowej kolby, osadek myjemy gorącą HCl zakwaszoną wodą aż do obj. 1 l i w 100 cc przesączu oznacza się kwas siarkowy, w 50 cc zaś wapno i magnezyę.

Jeżeli rozczyn, jak np. przy fosfatgipsie, zawiera równocześnie tlenek żelazowy i glin, to wydziela się je po wypędzeniu kwasu solnego według sposobu podanego przy „gruncie": str. ... za pomocą octanu sodowego w rozczynie zakwaszonym kwasem octowym, wapno strąca szczawianem amonowym a w przesączu magnezyę fosforanem sodowym.

G-i-p-s używany do posypywania można rozłożyć przez dłuższe gotowanie 2 g subst. w rozczynie węglanu potasowego – węglan sodowy jest mniej odpowiedni – albo też co jeszcze lepiej, przez stopienie z 4-5 cz. węglanu potasowego w tygielku platynowym i przez rozpuszczenie stopu po wstawieniu tygielka wraz z zawartością do kubka szklannego albo na szalkę porcelanową. Ciecz gotuje się przez pewien czas aż do zupełnego rozpuszczenia się siarkanów i węglanów alkaliów, przesącza na gorąco, pozostałość na sączku wymywa wodą zawierającą amoniak i węglan amonowy, przesącz rozcieńcza do pewnej oznaczonej objętości (200 cc) i w 50 albo 100 cc tej cieczy zakwaszonej HCl oznacza kwas siarkowy za pomocą chlorku barowego, przyczem kubek nakrywa się taflą szklanną. Nierozpuszczalną część stopu, pozostałą na sączku, jeżeli składa się tylko z węglanu wapniowego, można wprost wyżarzyć i odważyć jako wapno. Jeżeli przytem potrzeba uwzględniać także glin, tlenek żelazowy i magnezyę, to osad na sączku pozostały rozpuszcza się przy nakryciu lejka w wodzie zawierającej HCl, utlenia, zaprawia amoniakiem, w przesączu strąca w sposób wiadomy najpierwej wapno a potem magnezyę.

4. Piasek i części nierozpuszczalne.

Piasek na sączku nierozpuszczalna w wodzie zakwaszonej HCl żarzy się po wysuszeniu i odważa jako piasek + części nierozpuszczalne.

5. Wilgoć.

Superfosfatgips (5 g) wysusza się przez czas dłuższy przy 105–110 °C.; gips albo fosfatgips (2–3 g) wysusza w tygielku porcelanowym albo platynowym przez ogrzewanie przez pewien czas aż do ciemnego żaru.

XI. Sole potasowe (sól kuchenna i bydlęca).

1. Wilgoć.

4–5 g subst. ogrzewa się w szczelnie przykrytym tygielku platynowym ostrożnie nad płomieniem, kłódy z początku potrzeba (wkolnicki) tam i napowrót poruszać, potem skorupa krzaskanie ustanie nad większym płomieniem aż do żaru ciemnego i stałego ciężaru. Po każdem odważeniu żarzy się tygielek przez 10–15 minut.

Jeżeliby sole zawierały ciała organiczne np. piołun w denaturowanej soli kwiecistej, to wilgoć oznacza się przez dłuższe suszenie przy 140–150 °C. aż do stałego ciężaru.

2. Alkalia (potas i soda).

5 g subst. rozpuszcza się w wodzie kwaśnie solnym, wodę przechrzcona rozcieńcza do 500 cc i w 50 cc przesączu strąca się kwas siarkowy chlorkiem baru, i przesącz poddaje potem działaniu amoniaku, węglanu amonowego, kwasu szczawiowego jak przy oznaczaniu potasu (str. ...). Po dwukrotnem wyżarzeniu z kwasem

szczawiowym, po wyługowaniu gorącą wodą i przesączeniu zagotowuje się przesącz i, w razie gdyby podczas tego zmętniał, przesącza jeszcze raz, poczem słabo zakwasza HCl i wyparowywa do suchości w odważonej szalce platynowej na łaźni wodnej. Poczem pozostałość wraz z szalką wysusza się jeszcze przez godzinę przy 110° C., albo miernie wyżarza i wreszcie waży; w ten sposób otrzymuje się chlorek potasowy + chlorek sodowy.

Odważoną pozostałość ługuje się wodą przekroploną, przesącza rozczyn, jeżeli jest mętnym, dodaje jednak kroplę HCl i dostateczną ilość rozczynu chlorku platynowego (10 cc 10% rozczynu chlorku platynowego przy 0·3–0·4 g chlorków alkaliów) i podparowywa do suchości w kubku szklannym. Dalej postępuje się według sposobu podanego na str. ... – ..., oznacza chlorek platynowo-potasowy, z ilości jego obrachowuje chlorek potasowy, ilość tę odejmuje od całego ciężaru chlorków alkaliów i z różnicy dochodzi ilości chlorku sodowego.

Przy k-a-j-n-i-c-i-e i s-o-l-a-c-h zawierających c-h-l-o-r-e-k p-o-t-a-s-o-w-y i małe tylko ilości siarkanów, można także oznaczać potas w sposób skrócony, a mianowicie, że 25–50 cc powyższego rozczynu strąca się dokładnie tz. nadmiarem chlorku barowego w ciepłocie wrzenia, przesącza i przesącz wraz z wodą do opłukiwania użytą zaprawia wprost dostateczną ilością chlorku platynowego, wyparowywa do suchości, pozostałość zwilża 2 lub 3 kroplami wody, ługuje wyskokiem – lecz nie mięszaniną eteru z wyskokiem – przesącza i osad wymywa wyskokiem.

W ten sposób przechodzą w rozczyn chlorek platynowo-barowy, wapniowy i magnowy równ
jak i w alkoholu rozpuszczalny chlorek platynowo-sodowy.

Jeżeli powietrze w pracowni nie zawiera amoniaku, to dla przyspieszenia ciecz z chlor
kiem platynowym podparowywa się na parownicy zamiast w kubku szklannym.

3. Kwas siarkowy.

W 50 cc powyższego rozczynu strąca się za pomocą chlorku barowego.

4. Chlor.

Do oznaczenia jego przysposabia się wodny rozczyn z 10 g subst. na 1000 cc ciecz
i w pewnej krotnej części oznacza chlor przez miareczkowanie 1/10 morm. rozczynem azotan
srebrowego, przyczem równocześnie dodaje kilka kropel 10% rozczynu obojęt. chromianu pota
sowego jako ukaziciela.

5. Pozostałość nierozpuszczalna w kwasie.

(Glina, piasek, przypuszczalny proszek z piołunu przy soli bydlęcej.)

W tym celu rozpuszcza się (na ciepło) 50 g subst. ~~[illegible]~~ (w) rozc. kwasie solnym, przesącza przez
poprzednio wysuszony i odważony sączek, pozostałość wraz z sączkiem suszy przy 105°
i waży, ~~[illegible]~~ potem (w razie potrzeby) spopiela i znowu waży i w ten sposób wynajduje ~~się~~ ciała mineralne
nierozpuszczalne (piasek itp.).

6. Wapno, magnezya.

10 g albo mniejszą lub większą ilość (subst.) stósownie do ilości zawartego (w niej) wapna
i magnezyi, rozpuszcza się w rozc. HCl, zaprawia amoniakiem, przesącza, poczem strąca

ca wapno szczawianem amonowym, osad żarzy nad mieszkiem i odważa jako tlenek wapniowy.

W przesączu strąca się magnezyę fosforanem sodowym, dolewa 1/3 obj. cieczy 10% amoniaku, przesącza po 12 godzinach, żarzy nad mieszkiem i odważa jako pyrofosforan magnowy.

XII. Mięszaniny nawozowe.

(Superfosfat z amoniakiem, z saletrą, z potasem; superfosfat z saletrą i amoniakiem).

1. Azot.

W razie obecności a-z-o-t-a-n-ó-w oznacza się cały azot według sposobu podanego przy surowem guanie peruwiańskiem: str. ... , albo według metody z wapnem sodowem z jedną z podanych tam modyfikacyi, albo według metody Kjeldahl'a z modyfikacyą Jodlbaur'a wz. Foerster'a: str. ... Nr. 3 albo str. ... Nr. 4. Jeżeli rozbiera się czyste mięszaniny saletry i amoniaku, to można najpierwej oznaczyć amoniak: str. ... i potem kwas azotowy według metody Schlösing-Wagner'a: str. ... .

Jeżeli azotu zawartego w amoniaku i azotu zawartego w saletrze nie oznacza się osobno, to oba oznaczenia można w jedno połączyć według metody redukcyjnej i w tym celu do 50 cc rozczynu = 1 g subst. dolewa się 18-20 g wodnika potasowego, potem szybko wyskoku i pyłu cynkowego i żelaznego, jak przy oznaczaniu kwasu azotowego (str. ...), łączy z odbieralnikiem, pozostawia przez 3-4 godzin i potem przekrapla. W ten sposób otrzymuje się azot z amoniaku + azot z saletry.

Jeżeli azot zawarty jest) ~~w formie~~ (pod postacią) amoniaku, kwasu azotowego i połączeń organicznych, to należy oznaczać osobno każdy rodzaj i postępować w ten sposób:

2-3 g subst. (odpowiednio do zawartości ciał poszukiwanych) rozmąca się z 25 cc wody, spłukuje na sączek z szwedzkiej bibuły, wymywa nad kolbą na 200 cc a pozostałość dostatecznie wymytą spala ~~się~~ wraz z sączkiem według metody Kjeldahl'a; w ten sposób wynajduje się ilość nierozpuszczalnego o-r-g-a-n-i-c-z-n-i-e połączonego a-z-o-t-u. Przez sącz rozcieńcza się do 200 cc, połowę z niego = 100 cc wlewa do 500-600 cc kolby, rozcieńcza 50 cc wody, dodaje 20 g wodnika potasowego i kilka kryształów nadmanganez anu potasowego, kolbę szybko w sposób przedstawiony na fig. 18 str. ... łączy z odbieralnikiem zawierającym miareczkowany kwas siarkowy, ogrzewa po rozpuszczeniu wodnika potasowego i odkrapla około 100 cc. Kwas siarkowy znajdujący się w odbieralniku miareczkuje się i w ten sposób wyszukuje azot zawarty w amoniaku (i w małej ilości r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-y-c-h c-i-a-ł o-r-g-a-n-i-c-z-n-y-c-h).

Zawartość kolby, która musi mieć jeszcze barwę zieloną w skutek dostatecznej ilości nadmanganez anu potasowego, ostudza się, rozcieńcza 50 cc wody, dolewa do niej 75 cc wyskoku, dosypuje po 8-10 g pyłu cynkowego i żelaznego; poczem kolbę łączy się z innym odbieralnikiem, zawierającym nową ilość kwasu siarkowego, pozostawia się przez 3-4 godzin i przekrapla jak przy oznaczaniu kwasu azotowego. Przez wymiareczkowanie wynajduje się ilość a-z-o-t-u zawartego w k-w-a-s-i-e a-z-o-t-o-w-y-m.

2. Kwas fosforowy.

Rozpuszczalny, rozpuszczalny w cytrynianie i cały kwas fosforowy oznacza się jak przy superfosfatach: str. ... .

3. Potas.

20 g subst. ogrzewa się do wrzenia w szalce porcelanowej z 200 cc wody, poczem pozostawia do odstania się, (czysty ciecz) zlewa do litrowej kolbki a osad jeszcze raz wygotowuje z 200 cc wody. Poczem całość spłukuje się do kolby, ostudza, dolewa wody po znak, skłóca silnie i przesącza przez suchy sączek. W 50–100 cc oznacza się potas według str. ... .

4. Wilgoć.

5 g subst. wysusza się w suszarni przy 105–110° C. aż do stałego ciężaru.

Obrachowanie wartości nawozów.

~~o wiele mniej są warte gorsze nawozy;~~
~~w jakim stopniu zmniejsza się wartość pieniężna~~
~~gorszych nawozów.~~

Podobne obrachowywanie musi się w pierwszej linii opierać na zawartych amonach. Przyczem należy uwzględnić kilka przypadków.

1. p-r-z-y-p-a-d-e-k. Najsłuszniej byłoby, aby ugodzić się o stałą cenę 1 kg pojedyńczych składników zawartych w dostarczanym nawozie (azot, rozpuszczalny kwas fosforowy, potas itd.). i płacić za nawozy, według rzeczywiście dostarczonej i każdorazowo oznaczonej ilości, mnożąc po prostu ~~tę~~ ilość (otrzymaną) przez ugodzoną stałą cenę.

Ten sposób postępuje się już przy większych dostawach dla większych towarzystw. Zamawia się razem nawozy zawierające np: w przybliżeniu 7% azotu i 9% rozpuszczalnego kwasu fosforowego na stałą cenę np: po 1·40 K za 1 kg azotu i po 0·60 K za 1 kg w wodzie rozpuszczalnego kwasu fosforowego, ilość ich oznacza w każdej oddzielnej przesyłce według dobrej próbki przeciętnej, ilość znalezioną mnoży przez cenę umówioną i płaci według tego obrachunku. Jeżeli więc w tym przypadku znaleziono np. 6·72% azotu i 9·43% rozpuszczalnego kwasu fosforowego, to ~~wypadnie~~ zapłacić należy

za azot	6·72 × 1·40 =	9·41 K
za rozpuszczalny kwas fosforowy .	9·43 × 0·60 =	5·66 K
czyli razem		15·07 K

razem 15·07 K za centnar metr. = 100 kg.

To najracyonalniejsze postępowanie nie da się jednak wszędzie przeprowadzić, ponieważ handel nawozami jest jeszcze bardzo rozdrobniony, ponieważ prowadzonym jest przez pośredników.

2. p-r-z-y-p-a-d-e-k w którym uwzględnia się inne zasady. Dostawca zagwarantuje najmniejszą zawartość i następnie sobie pewną szerokość np. 3% (w odstawach cześci składowych) tj. że przy zagwarantowanych 10% azotu albo rozpuszczalnego kwasu fosforowego może brakować 0·3% czyli na każde 1% 0·03%, bez jakiegokolwiek odszkodowania; jeżeliby razem zamiast 10% znaleziono tylko 9·7%, to różnica należy je szcze w dopuszczalnej granicy umówionej szerokości.

Jeżeliby zaś brakowało 0·5%, tj. gdy zamiast 10% dostarczono tylko 9·5%, to cała ilość, jakiej brakuje, musi być odszkodowaną.

Przyjęto również za zasadę, że brak 1% jednego składnika może być wyrównanym przez nadmiar drugiej części składowej.

Np. jeżeli dostawca zagwarantował 7% azotu i 9% rozpuszczalnego kwasu fosforowego przy 3% zastrzeżonej szerokości i jednoodsetkowej normie wyrównywania dla każdej części składowej a dostarczył tylko 6·61% azotu i 9·45% rozpuszczalnego kwasu fosforowego, to brakuje (0·39% azotu wrachowuje i wyrównywaja się przez nadmiar 0·45% rozpuszczalnego kwasu fosforowego.

Przy obrachunku rozchodzi się dalej o to, jakie ceny umówiono dla pojedyńczych części składowych nawozu. Jeżeli cenę 1 kg azotu ustanowiono na 1·40 K a 1 kg rozpuszczalnego kwasu fosforowego na 0·60 K, to wartość pieniężna wynosi:

za minus azotu . . . . . 0·39 × 1·40 = − 0·55 K

za plus rozpuszczalnego kwasu fosforowego . 0·45 × 0·60 = + 0·27 K

− 0·28 K

zatem do każdego kg nawozu należy dopłacić 28 helerzów odszkodowania czyli 28 helerzów opuścić z ceny.

3. p-r-z-y-p-a-d-e-k. W wypadku gdzie przy ogólnie zagwarantowanej stałej ilości składników i dostawca i odbiorca nie umówili stałej ceny dla pojedyńczych, bonifikowanych części składowych, lecz tylko ogólną cenę, to najniższą wartość obrachowuje się w inny sposób.

a. Jeżeli rozchodzi się o nawóz o pojedyńczej bonitowanej zn. składowej, to obrachowanie jest łatwem. Przyjąwszy, że istnieje następujący stósunek pomiędzy gwarancyą, sprawdzeniem a ceną:

	gwarancya %	sprawdzenie %	cena za 100 kg K
1. superfosfat	18	17·26	10·60
2. saletra chilijska	15·5	15·05	17·50
3. kajnit	12·4	11·75	2·05.

to według gwarancyi i umówionej ceny kosztuje 1 kg

rozpuszczalnego kwasu fosforowego	azotu	potasu
$\frac{10·60}{18} = 0·59$ K	$\frac{17·50}{15·50} = 1·13$ K	$\frac{2·05}{12·4} = 0·165$ K

a przysłane towary według rzeczywistej zawartości mają wartość:

1. superfosfat	17·26 × 0·59 = 10·18 K
2. saletra chilijska	15·05 × 1·13 = 17·00 K
3. kajnit	11·75 × 0·165 = 1·94 K

Przy superfosfatach zazwyczaj nie uwzględnia się kwasu fosforowego n-i-e-r-o-z-p-s-z-c-z-a-l-n-e-g-o w w-o-d-z-i-e, jeżeli zaś ~~znajdzie się~~ w nich znajduje się kwas fosforowy r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-y w c-y-t-r-y-n-i-a-n-i-e i ~~jeżeli ten nie~~ ma być bonitowanym, to do tego potrzeba poprzedniej umowy.

W kajnicie i solach potasowych płaci się tylko za sam potas.

b. Mniej pojedyńczym jest rachunek, gdy mamy mięszaninę nawozową o kilku po

składnikach bonifikowanych i gdzie jest ugodzona również wyrachowa cena. W tym wypadku dla jednej lub dwóch części składowych bonifikowanych obrachowuje się wartość według chwilowych cen targowych, wartość tę odejmuje się od całej ceny a reszta rozdziela się na pozostałe części składowe bonifikowane.

Przyjęty gwarantuje, sprawdzenie i cenę jak następuje:

α) Dla superfosfatu i saletry:

	Cena na 100 kg gwarantuje:	15·50 K sprawdzenie:
azotu	7%	6·58%
rozpuszczalnego kwasu fosforowego . .	9%	9·25%.

β) Dla superfosfatu i potażu amoniakalnego:

	Cena na 100 kg gwarantuje:	13·25 K sprawdzenie:
azotu	5%	5·11%
rozpuszczalnego kwasu fosforowego	10%	9·05%
potażu	3%	2·71%

Chwilowej i miejscowej ceny handlowej dla rozpuszczalnego kwasu fosforowego można łatwo dojść z cen i z ilości zawartych, w nierozpuszczonym superfosfacie wz. w solach azotowych; jeżeli zatem 1 kg w wodzie rozp. kwasu fosforowego kosztuje 0·59 K, 1 kg potażu 0·17 K, to

α) w superfosfacie z saletrą zawarte 9% rozp. kw. fosfo. ma wartość = 9 × 0·59 = 5·31 K; po odjęciu tej sumy od ceny wyrachowej 15·50 K pozostanie (15·50 − 5·31 =) 10·19 K; za 7%

azotu, zatem za 1% $\left(=\frac{10\cdot19}{7}\right)=1\cdot45$ K; podług tego obrachuwuje się wartość pieniężną dostarczonego towaru według ~~stwierdzonej zawartości~~ sprawdzonej zawartości:

za azot	$6\cdot58 \times 1\cdot45 = 9\cdot54$
za rozpuszczalny kwas fosforowy.	$9\cdot25 \times 0\cdot59 = 5\cdot46$
	razem $15\cdot00$

czyli zamiast 15·50 K należy zapłacić tylko 15·00 K za 100 kg.

β.) Obrachowanie dla superfosfatu z amoniakiem i potasem przedstawia się zaś jak następuje:

10% rozp. kwasu fosforowego są warte $10 \times 0\cdot59 = 5\cdot90$ K, 3% azotu $= 3 \times 0\cdot17 = 0\cdot51$ K. Suma $5\cdot90 + 0\cdot51 = 6\cdot41$ K, po odjęciu których od całej ceny $(13\cdot25 - 6\cdot41 =)$ pozostaje 6·84 K jako reszta wartości za 5% azotu; 1 kg jego kosztuje zatem 1·37 K.

~~Z tego~~ Według sprawdzenia zatem wartość dostarczonego towaru wypada:

Dla azotu	$5\cdot11 \times 1\cdot37 = 7\cdot00$ K
„ rozpuszczalnego kwasu fosforowego .	$9\cdot05 \times 0\cdot59 = 5\cdot34$ K
„ potasu	$2\cdot71 \times 0\cdot17 = 0\cdot46$ K
	razem 12·80 K

tj. że zamiast 13·25 K potrzeba zapłacić tylko 12·80 K za 100 kg.

4. M-ą-k-a z k-o-ś-c-i. Mąka z kości składa się z fosforanu wapniowego poprzerastanego substancyą klejową. Tutaj nie ustanawia się cen osobno dla azotu i osobno dla kwasu fosforowego.

Przy mniejszej zaś zawartości musi się przyjąć cenę azotu, jaką ma w innych podobnych nawozach np: od mąki rogowej, przy której azot uważa się również jako składnik bonitowany, albo też dla kwasu fosforowego podstawia się wartość hypotetyczną, pośredzią pomiędzy kwasem fosforowym rozpuszczalnym a nierozpuszczalnym i według tego obrachowuje wartość pieniężną tej części składowej a pozostałą resztę ceny przenosi się na ~~pozostałą~~ drugą część składową.

Przyjmujemy, że mąka z kości z gwarancyą 4·5% azotu i 20% kwasu fosforowego sprzedawana jest po 14·50 K za 100 kg; rozbiór dostarczonego towaru wykazał zaś 3·96% azotu i 20·98% kwasu azotowego.

Jeżeli azot w mące z kości w tym samym razie kosztuje 1·25 K za 1 kg, to zagwarantowane 4·5% (= 1·25 × 4·50 =) są warte 5·63 K; pozostaje zatem (14·50 − 5·63 =) 8·87 K za 20% kwasu fosforowego czyli za 1% $(\frac{8·87}{20} =)$ 0·44 K.

Podług tego więc w dostarczonym towarze ma wartość:

azot . . .	3·96 × 1·25 = 4·95 K
kwas fosforowy . .	20·98 × 0·44 = 9·23 K.
czyli cały towar razem	14·18 K.

Albo też przyjmuje się hypotetyczną wartość za 1 kg kwasu fosforowego na 0·42 K i obrachowuje podług gwarancyi i ceny wartości azotu.

W tem sposób 20 kg kwasu fosforowego są warte 8·40 K; po odjęciu tej sumy od 14·50 K (14·50 − 8·40) pozostanie 6·10 K za 4·5% azotu, czyli za 1 kg azotu, potrzeba ~~[illegible]~~

wachować ($\frac{6 \cdot 10}{4 \cdot 5}$ =) 1·35 K.

Podług tego w doświadczonym kowarze przedstawia wartość:

azot	3·96 × 1·35 = 5·34 K
kwas fosforowy . .	20·98 × 0·42 = 8·81 K
czyli cały kowar razem	14·15 K

tj: zamiast 14·50 K należy zapłacić 14·15 K za 100 kg.

P-r-z-y u-w-a-r-u-p-n-i-e m-ą-k-i z k-o-ś-c-i p-o-l-e-c-a-m b-e-z-w-a-r-u-n-k-o-w-o ż-ą-d-a-ć, a-b-y b-r-a-k-u-j-ą-c-a i-l-o-ś-ć a-z-o-t-u l-y-t-k-o d-o 0·5% m-o-g-ł-a b-y-ć w-y-r-ó-w-n-a-n-ą p-r-z-e-z n-a-d-m-i-a-r k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o; ponieważ przy mąkach z kości, z których klej jest wyciągnięty, w niej nierzadko zwiększa ilość kwasu fosforowego, w jakiej ubywa azotu. Nie można bowiem przyjąć, że mąka z kości pozbawiona kleju ma równą wartość co mąka z kości niepozbawionej kleju, ponieważ nie ulega żadnej wątpliwości, że działanie mąki z kości o tyle jest lepszem i skuteczniejszem, im więcej kleju przypada na fosforan wapniowy z nim poprzerastany; gdyż gnicie kleju powoduje rozpuszczanie się wapna, im więcej zatem jest kleju, tem gnicie jest silniejszem. (To odnosi się tylko do kleju poprzerastanego fosforanem wapniowym, nie zaś do kleju mechanicznie domieszanego w formie mąki z rogu, mięsa itp.)

5. M-ą-k-a f-o-s-f-o-r-o-w-a Th-o-m-a-s'a. Dla mąki fosforowej Thomasowej jak i dla mąki z kości potrzebnym jest osobny sposób obrachowywania w razie gdy mąka jest gorsza. Tutaj bowiem rozchodzi się nietylko ilość kwasu fosforowego

lecz także i ilość m-i-a-ł-k-i-e-j mąki; ponieważ kwas fosforowy zawarty w grubej części mąki fosfatowej Thomas'a ~~działa~~ działa słabiej, a według rozmaitych doświadczeń tylko 5— 10 ~~tego znajdującego działania, to~~ mniejszej kwas fosforowy znajdującego się w miałkiej części mąki.

Przy obrachowywaniu uwzględniać należy tylko kwas fosforowy zawarty w miałkiej mące. Dostawcy zagwarantowują do dzisiaj jako minimum 75% miałkiej mąki i to np. z 17% kwasu fosforowego, razem $(\frac{75 \cdot 17}{100} =)$ 12·75% kwasu fosforowego znajdującego się w miałkiej mące; jeżeli zaś 100 kg ~~takiej~~ mąki kosztuje ~~$\frac{30 \cdot 00}{12 \cdot 75} \times 3$~~ 3·80 K, to 1 kg miałkiej mąki (kwasu fosforowego) $\frac{3 \cdot 80}{12 \cdot 75}$ kosztuje 0·298 K,

i gdy dostawcowie:

	kwasu fosforowego,	miałkiej mąki,	kwasu fosforowego w miałkiej mące.
a) . . .	17·12%	66·50%	11·38%
b) . . .	15·11%	80·15%	12·11%

zatem za 100 kg zamiast 3·80 K potrzeba zapłacić:

przy a) $11 \cdot 38 \times 0 \cdot 298 = 3 \cdot 39$ K, przy b) $12 \cdot 11 \times 0 \cdot 298 = 3 \cdot 61$ K.

W ten sposób braki w jednej części składowej i nadmiar w drugiej części składowej obchodzić powinny w równy sposób tak sprzedającego jak i kupującego.

Umowy o kupno powinny być zatem ~~na stan sporządzone~~ na tej zasadzie zawierane. Że jednak kwas fosforowy zawarty w grubej mące powinien być także uwzględniony, więc rachodzi pytanie w jakim stosunku, czy w 5/5 cz. czy też w 7/10 cz. kwasu fosforowego znajdującego się w miałkiej mą-

ce. Uwzględniam oba przypadki, przyjmując, że dostawca zagwarantował 17% kwasu fosforowego i 75% miałkiej mąki. Mamy zatem, jak powyżej wyrachowane, $(\frac{75 \times 17}{100} =)$ 12·75% kwasu fosforowego w miałkiej mące i $(\frac{25 \times 17}{100} =)$ 4·25% kwasu fosforowego w grubej mące. Jeżeli umowa jest zawarta, że wartość ostatniego = 1/5 pierwszego, to mamy ~~przy~~ a) $12 \cdot 75 + \frac{4 \cdot 25}{5} = 13 \cdot 60$% kwasu fosforowego; b) przy wyrobie na 1/10 $12 \cdot 75 + \frac{4 \cdot 25}{10} = 13 \cdot 17$%.

Przy cenie zatem 3·80 K za 100 kg kosztuje przy a) 1 kg kwasu fosforowego $\frac{3 \cdot 80}{13 \cdot 60} = 0 \cdot 27$ K; przy b) $\frac{3 \cdot 80}{13 \cdot 70} = 0 \cdot 288$ K. Jeżeli zaś znowu dostarczono jak poprzednio 17·12% kwasu fosforowego i 66·50% miałkiej mąki, to mamy w tem $(\frac{66 \cdot 50 \times 17 \cdot 12}{100} =)$ 11·38% kwasu fosforowego z miałkiej mąki i $(\frac{33 \cdot 50 \times 17 \cdot 12}{100} =)$ 5·74% kwasu fosforowego z grubej mąki.

Przy 1/5 wartości ostatniego bonifikowany kwas fosforowy wynosi $(11 \cdot 38 + \frac{5 \cdot 74}{5} =)$ 12·53%, przedstawia zatem wartość $(12 \cdot 53 \times 0 \cdot 279 =)$ 3·49 K; przy 1/10 wartości kwasu fosforowego z grubej mąki ilość bonifikowanego kwasu fosforowego $(11 \cdot 38 + \frac{5 \cdot 74}{10} =) = 11 \cdot 95$%, zatem ma wartość $(11 \cdot 95 \times 0 \cdot 88 =)$ 3·44 K za 100 kg.

W ten sam sposób obrachować można cenę mąki zawierającej 15·11% kwasu fosforowego i 80·15% miałkiej mąki i to (3·55 zam.) 3·57 K.

Przy większej ilości kwasu fosforowego a mniejszej ilości miałkiej mąki nie osiągnie sprzedający żadnego zysku, tak jak kupujący przy mniejszej ilości kwasu fosforowego, a większej ilości miałkiej mąki, nawet przy uwzględnieniu kwasu fosforowego z grubej mąki.

Przy 100 kg towaru różnice wartości są w każdym razie bardzo małe, przy

zakupnie zaś 100 lub 1000 razy większej ilości, różnice te nabierają dopiero większej wagi.

Przepisy do kontroli nawozów.

Ponieważ (u nas handel nawozami sztucznemi nie podlega osobnym ustawom) ~~handel nawozem u nas nie podlega pewnym postanowieniom~~, nie tak jak w Ameryce, Francyi i Belgii, to rolnik (sam się jeszcze b-r-o-n-i-ć musi) ~~pozostawionym jest jeszcze w-ł-a-s-n-e-j o-b-r-o-n-i-e~~, pomiędzy nim a fabrykami nawozu lub odprzedającymi pośredniczą jedynie stacje doświadczalne.

Nie od rzeczy więc będzie podać pewne, ogólne prawidła, któreby z jednej strony chroniły rolnika przed oszustwami i z drugiej strony rzetelnych fabrykantów osłoniły przed niesumienną konkurencyą, a mianowicie:

1. a-b-y n-a-z-w-a n-a-w-o-z-u o-d-p-o-w-i-a-d-a-ł-a z-u-p-e-ł-n-i-e i b-e-z-w-z-g-l-ę-d-n-i-e n-a-t-u-r-z-e t-e-g-o n-a-w-o-z-u. To odnosi się w pierwszej linii

a) do p-e-r-u-w-i-a-ń-s-k-i-e-g-o g-u-a-n-a. Nazwę peruw. guana niewłaściwie tylko „guanem" nazywanego (bo pod nazwą guana rozumie się zawsze tylko peruw. guano), nadać należy tylko takim nawozom, które prócz kwasu siarkowego (do roztwarzania) nie zawierają żadnych dodatków. Jeżeli gatunki guana obfitującego w azot, (z Peruwii, z Saldanha-Bay, albo z Ichaboe) zmieszanemi zostały z ciałami zawierającemi azot, jak z solą amonową, saletrą itp., to domieszki te trzeba odpowiednio zaznaczyć przez dodatek nazwy, która określałaby bliżej rodzaj domieszki np: „guano z amoniakiem", „guano saletrowane", lub „guano mięszane."

Wszystkim nawozom otrzymywanym z b-e-z-a-z-o-t-o-w-e-g-o guana fosfatowego nie wol-
no nadawać pojedyńczej nazwy guana, lecz należy uzupełnić jako dodatkową nazwę, która
wskazuje miejsce pochodzenia jak np: guano z Baker, z Mejillones itp. guano-superfosfat,
lub też po odrzuceniu dodatku „guano" nazywać je po prostu superfosfatami (z amoniakiem,
z saletrą.) Ponieważ bezazotowe guana fosfatowe nie wiele się różnią od mineralnych
fosfatów, więc nie można dozwalać na dodawanie im wyrazu „guano" jak np: guano-
superfosfat" „amoniak-guano" itp., bo przez to możnaby przypuszczać, że otrzymane są
z nich od tak dawna stosowanych odmian guana azot zawierających.

b). Pojedyńcze handlowe odmiany m-ą-k-i z k-o-ś-c-i należy rozróżniać na „norma-
ne mąki z kości" albo „N. O", na „mąki z kości" i na „mąki z kości pozbawione kleju"
według str. ... – ... .

c). „Mąką z ługu Thomas'a" albo „mąką z ługu" lub „mąką z szlaków" lub
też „fosfatową mąką Thomas'a" nazywać można w handlowych stosunkach tylko te na-
wozy, które rzeczywiście otrzymywane są z ługu Thomas'a. Wszystkie inne mąki
fosfatowe otrzymywane przez rozrobienie mineralnych fosfatów albo innych ługów
zawierających kwas fosforowy należy odróżniać przez nadanie odpowiedniej nazwy
np: „mineralna mąka fosfatowa," „mąka kostrowitowa."

d). Superfosfatem z mąki kostnej, superfosfatem z domieszką amoniaku, su-
perfosfatem nasaletrowanym można nazywać tylko takie superfosfaty, które rze-
czywiście zawierają azot w tej formie, w jakiej on znajduje się w mące z kości, w amo-

niaku, w saletrze itd.

2. Na w-o-r-k-a-c-h wz. n-a-c-z-y-n-i-a-ch należy wyraźnie i czytelnie wypisać nazwę nawozu, któraby dokładnie określała jego naturę.

Przyczem naczynia powinny być tak wielkie, aby obejmowały okrągłe ilości np: 50, 75 lub 100 kg.

3. Na workach należy przylepić k-a-r-t-ę g-w-a-r-a-n-c-y-j-n-ą, podającą dokładnie ilość bonifikowanych składników, a mianowicie:

a) przy s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-a-c-h ilość kwasu fosforowego r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-e-g-o w w-o-d-z-i-e, a w razie umowy także ilość rozłożonego, rozpuszczalnego w cytrynianie i nierozpuszczalnego kwasu fosforowego. Nie potrzeba zaś wyjaśniać, z jakiego materyału superfosfat jest zrobiony.

b) przy s-t-r-ą-t-a-c-h całą ilość kwasu fosforowego i ilość rozpuszczalnego kwasu fosforowego w cytrynianie.

c) przy mące fosfatowej Thomas'a całą ilość kwasu fosforowego, ilość drobnej mąki i kwasu fosforowego zawartego w drobnej mące.

d) przy m-ą-c-e z k-o-ś-c-i, przy m-ą-c-e z m-i-ę-s-a, wz. mące z mięsa i z kości przy tz. g-u-a-n-i-e r-y-b-i-e-m ilość azotu i kwasu fosforowego.

e) przy s-u-r-o-w-e-m wz. mielonem g-u-a-n-i-e p-e-r-u-w-i-a-ń-s-k-i-e-m, przy guanie z S-a-l-d-a-n-h-a B-a-y, z J-o-h-a-b-o-e itp. przy p-u-d-r-e-c-i-e i g-u-a-n-i-e s-z-t-u-c-z-n-e-m ilość azotu, kwasu fosforowego, a także na żądanie ilość potasu i kwasu fosforowe-

go w wodzie rozpuszczalnego.

f) przy r-o-z-k-w-a-r-z-o-n-e-m g-u-a-n-i-e p-e-r-u-w-i-a-ń-s-k-i-e-m, przy s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-a-c-h k-a-w-i-e-r-a-j-ą-c-y-c-h a-z-o-t ilość azotu i w wodzie rozpuszczalnego kwasu fosforowego a na żądanie także ilość potasu.

przy s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-a-c-h z d-o-m-i-e-s-z-k-ą a-m-o-n-i-a-k-u należy podać ilość azotu zawartego w amoniaku, przy s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-a-c-h m-a-s-a-l-e-t-r-o-w-a-n-y-c-h ilość azotu zawartego w saletrze; przy m-i-ę-s-z-a-n-i-n-a-c-h obu postaków ilość azotu z amoniaku i ilość azotu z saletry.

g) s-a-l-i-t-r-a c-h-i-l-i-j-s-k-a i s-ó-l a-m-o-n-o-w-a (siarkan amonowy) nie podlegają temu przepisowi, jeżeli są dostarczane w oryginalnych opakowaniach; jeżeli zaś były przerabiane, to na workach obok nazwy należy podać także ilość azotu.

h) przy m-ą-c-e z k-r-o-w-i, m-ą-c-e z r-o-g-u, m-ą-c-e z s-k-ó-r-y, p-y-ł-e w-e-t-r-i-a-r-y-m i innych azotowych nawozach, służących do uprawy należy podać ilość azotu.

i) przy p-o-t-a-s-o-w-y-c-h nawozach trzeba podać ilość czystego potasu (nie siarczanu lub chlorku potasowego).

k) przy s-u-p-e-r-f-o-s-f-a-t-g-i-p-s-i-e, f-o-s-f-a-t-g-i-p-s-i-e ilość rozp. wz. nie rozp. kwasu fosforowego i gipsu.

4. W razie umówionej pewnej szerokości tj. pewnego ustępstwa w odsetkach szerokość w odsetkach cześci składowych nie powinna przenosić 0·3% tz. jeżeli dla każdej

dosełki brakuje 0·03, czyli dla każdych zagwarantowanych 10% brakuje 0·30%, to za brakującą ilość nie należy żadać odszkodowania; odszkodowanie zaś należy tam przyznać, gdzie za granica przekroczona jest in minus.

5. W mieszaninach nawozowych mniejsza ilość jednej części składowej może być wyrównana przez nadmiar drugiego składnika, jednak

a) przy azotowych superfosfatach brakująca co najwięcej 1% azotu może być wyrównana co najwyżej przez 2% zawart. kwasu fosforowego i odwrotnie.

b) przy mące z kości brakujące co najwięcej 0·5% azotu może być wyrównane co najwyżej przez 1% kwasu fosforowego i odwrotnie.

Popiół roślinny.

Popiół z roślin, z ciał zwierzęcych i z materyału opałowego.

I. Popiół z roślin.

1. Przysposobienie.

Substancye roślinna przeznaczona do spopielenia o-c-z-y-s-z-c-z-a się o ile można najstaranniej; bez czystości nie można nigdy zawsze ludu i przezorności pośwęcić, albowiem domieszka gliniastych substancyi i piasku utrudnia bardzo rozbiór popiołu i wpływa głównie na jego dokładność. Korzenie i bulwy oczyszcza się z wszelkich nie-

nych cząstek pod wodą za pomocą miękkiej szczoteczki, opłukuje wodą przekroploną i następnie obciera i osusza miękkiem płótnem. Z liści i łodyg usuwa się pył itp. o ile właściwość ich na to pozwala, za pomocą pędzelka lub płótna, przyczem unikać należy zbytniego uciskania części roślinnych. Nasiona szczególnie większe, oblewa się przekroploną wodą, miesza i kłóci przez chwilę i potem zaraz układa na bibule i szybko płótnem wyciera, aby wilgoć nie wdarła się i nie rozmiękczyła wnętrza nasion.

Zielone liście i zioła, równie jak i bulwy pokrajane w cieńkie krążki nawleka się na nitki i wysusza w suszarni przy 50-60° C. Ziemniaki kraje się na kawałki lub krążki i suszy przy 50-60° C. na wielkiej porcelanowej parownicy na łaźni wodnej albo w suszarni, podczas czego można je bardzo łatwo, podobnie jak i buraki utrzeć na tylko grubszy proszek, zbyt miałki bowiem proszek nie jest dostatecznie pulchnym i ~~nie~~ zbija się w grudki podczas spopielania. Suche liście, zioła, różne rodzaje siana i słomy kraje się nożyczkami albo odpowiednim przyrządem na kawałki tj. sieczkę i po skrajaniu miesza dokładnie. Nasiona wysuszone na powietrzu tłucze się w moździerzu na grubszy proszek, albo tylko rozgniata, przez co ułatwia się ich spalenie i zapobiega, aby nie ~~wyskakiwały podczas ogrzewania~~ były wyrzucone poza naczynie podczas ogrzewania.

2. Spalanie.

a. C-i-a-ł-a s-a-m-e p-r-z-e-z s-i-ę b-e-z ż-a-d-n-e-g-o d-o-d-a-t-k-u. 50-100 g ciał w ten sposób wysuszonych s-p-a-l-a s-i-ę najodpowiedniej w obszernej platynowej szalce przez ogrzewanie przez pierwsze kilka godzin i nawet dłużej nad bardzo słabym

płomieniem. W skutek tego ciała roślinne spalają się bardzo wolno, gazy wywięzują się spokojnie i jednostajnie a masa staje się pulchną. Gdy już gazy przestaną się prawie wywięzywać, wzmacnia się powoli ciepłotę, jednak nigdy aż do rozżarzenia się parownicy, przez co węgiel wypala się zupełnie w pulchnej masie, szczególnie wtenczas gdy spopiela się zioła na paszę używane, niektóre drzewa i buraki, które zawierają wiele węglanów, i gdy przytem ciepłotę tak starannie się reguluje, aby popiół nigdy się nie stopił. Ponieważ jednak cząstki węgla znajdujące się w popiele z tego rodzaju roślin wypalają się bardzo powoli, można więc cały przebieg przyspieszyć, jeżeli zwęgloną masę rozetrze się tłuczkiem na parownicy, proszek wyługuje wodą a pozostałą masę zwęgloną wyżarzy do reszty po wysuszeniu jej na łaźni wodnej.

Zwęglone masy pochodzące szczególniej z roślin, które zawierają większe ilości kwasu fosforowego i krzemowego albo takie masy, które się łatwo stapiają lub trudno spalają, wytrawia się pierwej w wodzie, przesącza, zwęgloną pozostałość spala się wraz z sączkiem, który powinien jak najmniej popiołu pozostawiać i popiół biały podparowywa się do suchości wraz z powyższym rozczynem, potem dopiero wyżarza i nakoniec waży.

Zwęglone resztki można całkiem w pojedyńczy sposób na biało wypalić i zupełnie uwolnić od cząstek węgla p-r-z-e-z s-p-a-l-e-n-i-e p-r-z-y p-o-m-o-c-y s-ł-a-b-c-g-o s-t-r-u-m-i-e-n-i-a t-l-e-n-u.

W tym celu Tlen przygotowuje się w bardzo szybki i pojedyńczy sposób z n-a-r-t-l-e-n-k-u

w-o-d-u x), przez dodanie do niego małej ilości amoniaku i powolne dolewanie roztworu nadmanganezanu potasowego. Z małego zbiornika za pomocą rurki gutaperkowej zakończonej rurką szklanną wyciągniętą w bardzo cienki koniec wprowadza się tlen bardzo wolnym strumieniem na słabo rozżarzoną, zwęgloną masę i (porusza nią całą zawartość szalki.) ~~rurkę szklanną~~ ~~sprowadza po wnętrzu szalki~~. W ten sposób węgiel spala się bardzo spokojnie, przyczem też nie zużywa się zbyt wielkiej ilości tlenu.

Niekiedy w celu wypalania popiołu na biało przy miernej ciepłocie dodaje się małe ilości a-z-o-t-a-n-u a-m-o-n-o-w-e-g-o, przyczem jednak bardzo często popiół uchodzi w powietrze.

b) S-p-a-l-a-n-i-e z d-o-d-a-t-k-i-e-m w-ę-g-l-a-n-u s-o-d-o-w-e-g-o. Podczas spopielania ciał roślinnych samych przez się może łatwo zulotnić się pewna część c-h-l-o-r-u i s-i-a-r-k-i a f-o-s-f-o-r znajdujący się niekiedy w połączeniach organicznych nie zawsze utlenia się na kwas fosforowy. Ażeby zatem dla tych 3 składników osiągnąć o ile możności jak najdokładniejsze wyniki, zwilża się substancyę roślinną ch. cz. tj. śladu chlorków, siarkanów i fosforanów nie zawierającym węglanem sodowym (50 g bezwodnego węglanu sodowego na 1 l cieczy) i równie czystym ługiem sodowym, wysusza zupełnie na łaźni wodnej i spala potem nad p-ł-o-m-i-e-n-i-e-m w-y-s-k-o-k-o-w-y-m. Ten sposób spalania polecam — szczególniej przy ilościowych oznaczeniach siarki wz. kwasu siarkowego w częściach

x) Z 100 cc 30% co do objętości nadtlenku wodu, 30 cc roztworu nadmanganezanu potasowego (2-3 g na 1 l) i małej ilości amoniaku otrzymuje się około 3·5 l tlenu.

roślinnych uszkodzonych przez dym z hut i z pieców, z węgla kamiennego – z tego powodu, że gaz świetlny zawsze zawiera połączenia siarki, które w płomieniu się utleniają na kwas siarkowy i przez to pomnożyć mogą jego ilość w spopielanej masie.

Zwęgloną masę rozgniata się w szalce platynowej tłuczkiem, zwilża wodą, tłuczek, opłukuje, masę suszy na łaźni wodnej i spala dalej przy pomocy słabego strumienia tlenu, (jak pod 2. a).

c) W bardzo wielu razach dawniej i nawet jeszcze do dziś do zwilżania popiołu używa się wodnego roztworu w-o-d-n-i-k-a b-a-r-o-w-e-g-o a to w celu dokładnego spalenia części roślinnych, szczególniej przy wypalaniu popiołów obfitujących w kwas krzemowy i fosforowy. W ten sposób jednak przechodzący w popiół wodnik barowy wz. tworzący się przez to siarkan barowy utrudnia tylko badanie popiołu co do jego części składowych, przyczem dodać potrzeba, że sposób ten nie daje dokładniejszych wyników od sposobów opisanych pod 2 a) i b).

d) W celu oznaczenia całej ilości siarki mogę polecić następujący sposób: w szalce platynowej stapia się około 6° g ch. cz. w-o-d-n-i-k-a p-o-t-a-s-o-w-e-g-o i 3 g czystej s-a-l-e-t-r-y przy możliwie niskiej ciepłocie i do stopu wsypuje częściowo 4 g sproszkowanej rośliny. Stopioną masę ogrzewa się mocniej aż do białego żaru, ostudza, stop rozpuszcza w rozc. HCl, roztwór podparowywa do suchości w celu wydzielenia kwasu krzemowego, ługuje wodą zakwaszoną HCl i w przesączu strąca kwas siarkowy chlorkiem barowym.

T-e-j m-e-t-o-d-y u-ż-y-ć m-o-ż-n-a p-r-z-y b-a-r-d-z-o w-a-ż-n-y-c-h o-z-n-a-c-z-e-n-i-a-c-h s-i-a-r-k-i np: p-r-z-y u-s-z-k-o-d-z-e-n-i-a-c-h z-r-z-ą-d-z-o-n-y-c-h p-r-z-e-z d-y-m a t-o w c-e-l-u s-p-r-a-w-d-z-e-n-i-a w-y-n-i-k-ó-w o-t-r-z-y-m-a-n-y-c-h p-r-z-e-z s-p-o-p-i-e-l-e-n-i-e p-o-d-ł-u-g s-p-o-s-o-b-u p-o-d-a-n-e-g-o p-o-d 2 <u>b</u>).

T-a-k-ż-e i w t-y-c-h w-y-p-a-d-k-a-c-h s-p-o-p-i-e-l-a s-i-ę c-z-ę-ś-c-i r-o-ś-l-i-n-n-e z s-t-o-p-e-m s-k-ł-a-d-a-j-ą-c-y-m s-i-ę z w-o-d-n-i-k-a p-o-t-a-s-o-w-e-g-o i z s-a-l-e-t-r-y, g-d-y p-o-t-r-z-e-b-a o-z-n-a-c-z-a-ć w n-i-c-h t-a-k-i-e m-e-t-a-l-e j-a-k np: c-y-n-o-l-ó-w i a-r-s-e-n, k-t-ó-r-e z-u-l-a-t-n-i-a-j-ą s-i-ę p-r-z-y s-p-o-p-i-e-l-a-n-i-u w z-w-y-k-ł-y s-p-o-s-ó-b.

3. Oznaczenie pojedyńczych składników popiołu (popiołu otrzymanego bez jakiegokolwiek dodatku).

W tym celu z substancyi roślinnej spala się taką ilość, aby otrzymać 4-6 g popiołu. Popiół po wyżarzeniu do białości i odważeniu miesza się najdokładniej i z mieszaniny tej odważa się

<u>a</u>) około 1·0 g d-o o-z-n-a-c-z-e-n-i-a k-w-a-s-u w-ę-g-l-o-w-e-g-o. CO_2 oznacza się w sposób najwięcej pojedyńczy jak przy „gruncie" str. ... α) z straty na wadze, najdokładniej zaś przez wydalanie kwasu i przepuszczenie go przez rzgesz. miareczkowany ług potasowy (str. ... β).

Jeżeli nie rozchodzi się o całkiem ścisłe oznaczenie c-h-l-o-r-u, to oznacza

go można w popiele otrzymanym bez dodatku węglanu sodowego i ługu sodowego, i to przez strącenie chloru azotanem srebrowym w rozczynie pozostałym po oznaczeniu i wydaleniu kwasu węglowego za pomocą kwasu azotowego.

b) P-i-a-s-e-k, w-ę-g-i-e-l, k-w-a-s k-r-z-e-m-o-w-y i c-z-y-s-t-y p-o-p-i-ó-ł. 3-4 g popiołu zwilża się w kolbie zgęsz. kwasem azotowym, oblewa mocnym HCl i wytrawia przez czas dłuższy prawie w ciepłocie wrzenia. Poczem całość wylewa i spłukuje się na szalkę porcelanową, rozgniata wszystkie grudki i podparowywa do suchości na łaźni wodnej; suchą pozostałość pozostawia przez czas dłuższy w suszarni, zwilża potem zgęsz. HCl i rozpuszcza w wodzie. Ciała nierozpuszczalne (kwas krzemowy, piasek i małe ilości węgla) zbiera się na wysuszonym przy 110°C. i poprzednio odważonym sączku, sączek wymywa dobrze gorącą wodą, suszy przy 110°C. i odważa. Osad, dający się łatwo po wysuszeniu od sączka oddzielić, wygotowuje się kilka razy w obszernej szalce platynowej z zgęsz. rozczynem węglanu sodowego i małą ilością ługu sodowego, ciecz przesącza przez ten sam sączek, osad na sączku (piasek i węgiel) wymywa, suszy ponownie przy 110°C. i nakoniec spala razem z w-ę-g-l-e-m, tak że pozostaje sam tylko p-i-a-s-e-k. K-w-a-s k-r-z-e-m-o-w-y wydziela się z rozczynu alkalicznego przez przesycenie HCl, w tym celu ciecz wyparowywa do suchości, ogrzewa przez niejaki czas na łaźni powietrznej, osad wygotowuje z wodą zakwaszoną i oznacza według wagi.

Reszta pozostała po odjęciu kwasu węglowego, piasku i węgla *) od całego (ciężaru) popiołu podaje ilość e-z-y-s-t-e-g-o p-o-p-i-o-ł-u.

Ciecz odsączona od nierozpuszczalnych cząstek rozcieńcza się do pewnej oznaczonej objętości np: do 500 cc a w krótszych częściach roztworu oznacza się:

c) ż-e-l-a-z-k ż-e-l-a-z-o-w-y, w-a-p-n-o i m-a-g-n-e-z-y-ę Do 200 cc roztworu (zawierającego HCl) obojętnia się w przybliżeniu amoniakiem, potem zakwasza octanem amonowym, mierzy ogrzewa i wydzielony fosforan żelaza ($Fe_2(PO_4)_2$) odsącza, wypłukuje, żarzy i odważa. Połowę odważonej ilości obrachowuje się jako „ż-e-l-a-z-k ż-e-l-a-z-a."

Do przesączu zakwaszonego w razie potrzeby małą ilością kwasu octowego dodaje się dostateczną ilość roztworu amonowego, ciecz ogrzewa aż do wrzenia i oznacza wapno według str. ... № 3.

Przesącz pozostały po odsączeniu szczawianu wapniowego podparowywa się do 150 cc, miesza z fosforanem sodowym — najczęściej wystarcza kwas fosforowy znajdujący się w cieczy — przesyca amoniakiem, odstawia na 12 godzin i odważa m-a-g-n-e-z-y-ę w wiadomy sposób jako pyrofosforan magnezowy.

Jeżeli popiół zawiera znaczniejsze ilości m-a-n-g-a-n-e-z-u, to ciecz po strąceniu w niej wapna szczawianem amonowym, zakwasza się 20 cc roztworu kwasu octowego

*) Ilość węgla w 4-6 g popiołu nie powinna wynosić więcej nad kilka centigramów; jeżeli jest więcej węgla, to rozbiór jest niedokładnym, gdyż w samym węglu nawet po długiem wymywaniu pozostaje kwas fosforowy i sole alkaliczne.

wego (500 g na 1 l), zobojętnia amoniakiem, ewentualnie dodaje jeszcze fosforanu sodowego wśród ciągłego mięszania i nakoniec jeszcze 1/3 cz. obj. 10% amoniaku.

W ten sposób nie przechodzi żadna cząstka manganezu w osad fosforanu magnowo-amonowego.

Jeżeli obok tlenku żelaza oznaczać należy także i g-l-i-n, jak w popiele z grzybów, to drugą część rozczynu z popiołu – jeżeli można nawet podwójną – strąca się octanem amonowym lub sodowym po zobojętnieniu cieczy amoniakiem albo węglanem sodowym, osad rozpuszcza się w rozc. kwasie siarkowym, redukuje ch. cz. cynkiem i odmiareczkuwuje żelazo kameleonem (str. ...).

Ilość glinu oznacza się z różnicy, pozostałej po odjęciu odmiareczkowanej ilości żelaza od połowy osadu, odważonego i obrachowanego jako fosforan glinowy + tlenek żelazowy.

Jeżeli i m-a-n-g-a-n-e-z oznaczać potrzeba, to uskutecznia się to w rozczynie zakwaszonym kwasem octowym po wydzieleniu tlenku żelazowego i glinu według str. ... .

Przy u-s-z-k-o-d-z-e-n-i-a-c-h r-o-ś-l-i-n przez wody i popiół pochodzące z fabryk – zdaje się że liście pochłaniają witryole metaliczne, równie jak kwas siarkowy i kwas siarkawy – potrzeba w wielu razach w celu udowodnienia tych uszkodzeń, oznaczać także o-ł-ó-w, m-i-e-d-ź i c-y-n-k (niekiedy także i a-r-s-e-n). W prawdzie miedź i cynk choć w małych ilościach znajdują się często także i w roślinach x) jako naturalne składniki; ilość ta jest

x) Te składniki należy wykryć i w gruntach, na których rosły te rośliny wz. te drzewa.

jednak znacznie niższą, od tej o jaką się przy uszkodzeniach rozchodzi. Ażeby przy ocenianiu takich wypadków nabrać stanowczego przekonania należy zbadać rośliny zdrowe i części roślinne tego samego gatunku, rosnące w pobliżu, na tym samym gruncie; w tych samych klimatycznych warunkach, jednak przypuszczalnie nie wystawione na te szkodliwe wpływy.

M-i-e-d-ź i o-ł-o-w strąca się w rozczynie miernie zakwaszonym HCl (ołów także w rozczynie słabo zakwaszonym kwasem azotowym) przez dolanie odpowiedniej ilości kwasu siarkowodowego, oddziela i oznacza według str. .... W razie potrzeby osad zrządzony od kwasu siarkowodowego bada się jeszcze na a-r-s-e-n i w wiadomy sposób oznacza go jako „siarczek arsenu" albo „arsenian magnowo-amonowy" według str. ... – ... .

Jeżeli z ciężkich metali obecnym jest tylko c-y-n-k, to tlenek żelazowy + glin strąca się jak powyżej jako fosforany za pomocą octanu sodowego albo amonowego, do przesączu zakwaszonego kwasem octowym wprowadza się kwas siarkowodowy, na sączku zbiera wydzielony siarczek cynku, rozpuszcza go w roze. HCl, siarkę utlenia chloranem potasowym, dolewa w nadmiarze amoniaku, amoniakalną ciecz odsącza od ewentualnie powstałego osadu, przesącz zakwasza kwasem octowym i jeszcze raz strąca kwasem siarkowodowym. Osad na sączku zebrany i wymyty H_2S uważać już należy jako czysty siarczek cynkowy; oznacza się go zaś po wyżarzeniu w strumieniu wodu, albo też rozpuszcza w rozcieńczonym HCl, rozczyn

w celu utlenienia siarki gotuje z kilku kryształami chloranu potasowego, strąca cynk węglanem sodowym unikając przytem nadmiaru CO_3Na_2 i, jak zazwyczaj, odważa jako tlenek cynkowy.

d) K-w-a-s f-o-s-f-o-r-o-w-y. 100 albo 200 cc powyższego roztworu zobojętnia się amoniakiem, zakwasza znowu kwasem azotowym i oznacza kwas fosforowy według metody molybdenowej str. ... .

e) K-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y i a-l-k-a-l-i-a. 100 cc powyższego roztworu ogrzewa się do wrzenia i k-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y strąca w zwykły sposób chlorkiem barowym. Jeżeli nie rozchodzi się o jak najściślejsze oznaczenie kwasu siarkowego wz. siarki, to strącony siarkan barowy odsącza się itd. wreszcie waży. Dla dokładnego oznaczenia kwasu siarkowego używa się popiołu otrzymanego z dodatkiem węglanu sodowego i wodnika sodowego według Nru 4.

W ~~przesączu po siarkanie barowym~~ cieczy odsączonej od siarkanu barowego oznacza się i oddziela p-o-t-a-s i s-o-d-ę według str. ... .

4. Oznaczenie kwasów w popiele otrzymanym według 2 b) przez spalenie z węglanem sodowym.

Popiół rozpuszcza się w kwasie azotowym, szalką platynową, nakrywa szkłem zegarowem, rozcieńcza wodą, odstawia na kilka godzin w ciepłe miejsce, przesącza, rozcieńcza do pewnej objętości (np. do 200 cc) i w jednej połowie strąca c-h-l-o-r roztworem srebrowym, w drugiej połowie najpierwej k-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y azotanem barowym a w przesączu po siarkanie barowym k-w-a-s f-o-s-f-o-r-o-w-y według metody molybdenowej: str. ... ;

albo też strąca się w ~~pierwszej~~ jednej połowie (najpierwej kwas siarkowy wolnym od chloru rozczynem azotanu barowego, a w przesączu chlor rozczynem srebrowym, w drugiej zaś połowie oznacza się kwas fosforowy według metody molybdenowej.

Przy rozstrzyganiu pytania, czy rośliny wz. drzewa są uszkodzonemi przez kwaśne gazy (dymy i gazy fabryczne) i odznaczają się wyższą zawartością chloru i kwasu siarkowego, należy zbadać w podobny sposób te same części roślinne lub rośliny, rosnące w pobliżu i na takim samym gruncie. Również zbadać potrzeba odnośne grunta na te składniki, ponieważ ich nadmiar w zakwestyonowanych roślinach pochodzić może nie kiedy także z samego gruntu. (Por. „uszkodzenie roślinności przez dym i pył.")

5. Badanie popiołu otrzymanego z dodatkiem wodnika barowego.

Do popiołu wyżarzonego z barytą, – sposób używany zwykle przy p-o-p-i-ł-a-c-h o-b-f-i-t-u-j-ą-c-y-c-h w k-w-a-s k-r-z-e-m-o-w-y i f-o-s-f-o-r-a-n-y a-l-k-a-l-i-ó-w dodaje się według str. .... 3b, zgęsz. kwasu azotowego i solnego i mięszaninę wyparowywa do suchości. Po wysuszeniu wygotowuje się nierozpuszczalne ciała (kwas krzemowy, piasek, siarkan barowy i węgiel) kilka razy z ~~ch.~~ czystym węglanem sodowym i małą ilością wodnika sodowego, pozostałość zbiera się na poprzednio wysuszonym i odważonym sączku i wymywa, poczem wytrawia gorącym rozcz. HCl, znowu wymywa (ciecz otrzymaną z HCl zbiera się do osobnego kubka), suszy przy 110° C, waży, spala węgiel i jeszcze raz odważa. K-w-a-s k-r-z-e-m-o-w-y wynajduje się po wydzieleniu z alka-

...licznej cieczy przez proste odważenie, równie jak k-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y przez strącenie chlorkiem barowym w przesączu pozostałym po odsączeniu kwasu krzemowego.

Ciecz odsączoną od ciał nierozpuszczalnych (kwasu krzemowego, siarkanu barowego itp.) bada się jak pod 3 b) i 3 c) W tej (zaś) części przesączu, w której się oznacza wapno i magnezyę, należy pierwej strącić barytę rozcieńczonym (1:300) kwasem siarkowym (unikając dodawania jego w nadmiarze) i przesącz dokładnie zobojętnić amoniakiem, zaprawić octanem amonowym i dalej badać jak pod 3 c).

6. Oznaczenie gotowego kwasu siarkowego.

Największa ilość roślin uprawianych zawiera tylko małe ilości kwasu siarkowego g-o-t-o-w-o u-t-w-o-r-z-o-n-e-g-o; (rośliny) krzyżowe, Cruciferae, tworzą jednak (w tym względzie) wyjątek. Chcąc ilość (t-a-k-i-e-g-o) kwasu siarkowego jak również i c-h-l-o-r oznaczyć (który po większej części zostanie straconym przy pojedyńczej metodzie spopielania), to można to w przybliżeniu uskutecznić przez naj dokładniejsze wytrawienie wysuszonej i rozdrobnionej subst. roślinnej we wodzie zakwaszonej kwasem azotowym. W tym celu rurę szklanną na 65-70 cm długą, 1/2-2 cm szeroką wyciąga się z jednej strony w cieńki koniec albo też zatyka korkiem, w który wkłada się rurkę gutaperkową i rurkę szklanną z kurkiem. W rurę szklanną wsuwa się (czopek z) waty wygotowanej poprzednio w wodzie zakwaszonej kwasem azotowym i wsypuje 8-10 g miałko roztartej substancyi roślinnej. ~~Rurę~~ Po zamknięciu kurka (rurę) napełnia się wodą zmięszaną z kwasem azotowym (1:20 H_2O), od-

stawia na kilka godzin, aby subst. (dostatecznie) namokła; poczem otwiera się kurek, aby ciecz odpływała, (wskutek czego) ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ coraz to ~~[illegible]~~ inne ilości cieczy stykają się z subst. roślinną, ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ podczas gdy do rury ~~[illegible]~~ (równocześnie) dolewa się kwasu. Tę czynność tak długo się prze-prowadza, dopóki próbka odpływającego rozczynu nie przestanie zupełnie, albo tylko bardzo słabo opalizować będzie z rozczynem srebrowym. W ten sposób otrzymaną ciecz strąca się najpierwej azotanem barowym a potem rozczynem srebrowym albo też najprzód azotanem srebrowym i potem, po wydzieleniu nadmiaru srebra, chlorkiem barowym.

Każdy z tych dwóch osadów a szczególnie chlorek srebrowy, gdyż niekiedy ilość jego jest znaczniejszą, starannie oddziela się od sączka i po wysuszeniu stapia z ch. cz. węglanem sodowym. Stop wygotowuje się z wodą, wymywa, odsączoną ciecz przesyca kwasem azotowym i ponownie strąca rozczynem srebrowym.

7. Przy o-b-r-a-c-h-o-w-y-w-a-n-i-u i zestawianiu wyniku dokładnego rozbioru popiołu podawać należy stosunek pojedyńczych składników popiołu tak w odsetkach dla surowego popiołu z doliczeniem znalezionego kwasu węglowego, węgla z piaszczystych substancyi, jakoteż w odsetkach dla c-z-y-s-t-e-g-o popiołu, po odciągnięciu powyższych składników.

II. Popiół z substancyj zwierzęcych.

Zwierzęce substancye, które topią się przed zwęgleniem, spalają się bardzo trudno i nieraz tylko przy dodaniu niektórych ciał ~~[illegible]~~ (doprowadzić) można tego, aby cząstki węgla

zupełnie z popiołu oddalić. Trzeba jednak zawsze o ile możności starać się, aby do spopielania nie używać ciał pomocniczych, naturalnie o ile to nie wpływa na stratę i szczególniejsze zmiany w składnikach popiołu.

Substancyę zwęgla się zazwyczaj najpierwej w szalce platynowej, przyczem ciepłotę podnosi się bardzo powoli dla uniknięcia stopienia się masy. Jeżeli ~~już~~ zwęglenie masy już o tyle naprzód postąpiło, że woda do wytrawiania popiołu użyta już się nie zabarwia, to rozdrabnia się węgiel na grubszy (a nie drobny) proszek, wygotowuje i wymywa dokładnie wodą. Poczem pozostałość zwęgloną suszy się i wyżarza w szalce aż do ciemnego żaru przy pomocy słabego strumienia tlenu: str. .... . Według okoliczności wyługowywanie wodą i ogrzewanie w mufli przedsiębierze się nawet kilka razy, aby tylko dokładnie spalić ostatnie cząstki węgla.

W celu oznaczenia c-h-l-o-r-u, s-i-a-r-k-i i k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o postępuje się według 2 b): str. .... .

Popiół otrzymany z substancyi zwierzęcych zawiera niekiedy także dosyć znaczne ilości połączeń sinowych. Najłatwiej rozkłada się je przez zwilżenie popiołu wodą i powolne ogrzewanie aż do żaru. W zasadzie jednorazowe zwilżenie itd. wystarcza, aby sinki zamienić w węglany.

Rozbiór popiołu na pojedyńcze składniki uskutecznia się dokładnie według I. str. ...

III. Popiół z materyałów opałowych.

Popiół z materyałów opałowych, o ile na uwagę zasługuje jako ś-r-o-d-e-k d-o n-a-w-o-ż-e-n-i-a, bada się wyłącznie co do składników rozpuszczalnych w zgęsz. wrzącym kwasie solno-azotowym; nierozpuszczalna reszta po wyparowaniu pozostająca, po kilkorazowem wygotowaniu jej z zgęsz. roztworem węglanu sodowego i z małą ilością wodnika sodowego, w celu wydzielenia k-w-a-s-u k-r-z-e-m-o-w-e-g-o, bez dalszego uwzględniania waży się i wstawia w rachunek jako nierozpuszczalna substancya.

1. Rozbiór p-o-p-i-o-ł-u z d-r-z-e-w-a przeprowadza się prawie w ten sam sposób, jak czysty popiół z roślin, zawierający wielką ilość węglanów. Do rozbioru bierze się jednak większą ilość np. 5-10 g, rozpuszcza w wodzie królewskiej, wyparowywa do suchości, pozostałość zwilżoną zgęsz. HCl wygotowuje ~~się~~ w wodzie i rozcieńcza do 1000 cc.

W krotnych częściach tego roztworu oznacza się pojedyńcze składniki według I. str. .... .

2. Popiół z t-o-r-f-u a ~~jeszcze więcej~~ szczególniej p-o-p-i-ó-ł z w-ę-g-l-i b-r-u-n-a-t-n-y-c-h i k-a-m-i-e-n-n-y-c-h zawiera bardzo małą ilość kwasu fosforowego i alkaliów. Zatem do rozbioru tych gatunków popiołu należy brać większe ~~jego~~ ilości, np. 10-20 g i wyparować do suchości z kwasem azotowo-solnym. W stanie nierozpuszczalnym pozostający „k-w-a-s-u k-r-z-e-m-o-w-y" oznacza się przez wygotowanie z roztworem węglanu sodowego i małej ilości wodnika sodowego, strącenie przesączu HCl, podczas gdy odsączony roztwór zakwaszony HCl rozcieńcza się do 500-1000 cc i bada według I. str. ..... .

Ten rodzaj popiołu zawiera dość znaczne ilości p-o-ł-ą-c-z-e-ń s-i-a-r-k-o-w-y-c-h, które według okoliczności szkodliwie wpływać mogą przy używaniu popiołów jako nawozu, jeżeli równocześnie grunt nie będzie zawierał dostatecznych ilości węglanów alkaliów albo niepołączonego wapna.

Połączenia siarkowe oznacza się najlepiej przez stopienie substancyi (1 cz.) z mięszaniną bezwodnego węglanu sodowego (6 cz.) i saletry (4 cz.), wyługowanie stopu z wodą zawierającą HCl i strącenie, jak zazwyczaj, kwasu siarkowego chlorkiem barowym.

Od ilości kwasu siarkowego, znalezionej w ten sposób, odejmuje się kwas siarkowy wynaleziony przez pojedyńcze rozpuszczenie popiołu w wodzie zakwaszonej HCl a różnicę uważa się jako pochodzącą od połączeń siarki tj. od siarczków.

Popioły obfitują niekiedy w g-i-p-s a ponieważ ~~się~~ on trudno się w wodzie rozpuszcza (1 cz. w 400 cz. wody), to takie popioły albo potrzeba bardzo długo wymywać gorącą wodą zawierającą HCl, i przesącz rozcieńczyć do 1000 cc (zamiast na 500 cc) albo w celu oznaczenia kwasu siarkowego 1-2 g miałko sproszkowanego popiołu gotować przez godzinę w wodzie z 6-8 g węglanu sodowego i w przesączu oznaczyć kwas siarkowy, w pozostałości zaś wapno, według sposobu podanego przy gipsie na str. ...

Pasza.

Badanie paszy i pokarmów.

A. Ogólne sposoby badania.

1. Oznaczenie wody wz. suchej substancyi.

Pasza wz. pokarmy, które znajdują się jużto w stanie sproszkowanym, jużto dają się sproszkować na młynku bez poprzedniego wysuszenia (ziarna) (makuchy będą się w ten sposób co do ilości w nich zawartej wody, że około 6-10 g subst. ogrzewa się przy 105-110 °C. aż do stałego ciężaru — przez 3-5 godzin — w odpowiednich naczyniach szklannych (podobnych do kolbek Erlenmeyer'a o skośnych ścianach — dających się łatwo czyścić).

Zielona pasza, buraki, ziemniaki itp. wymagają poprzedniego przesuszenia przy 50-60 °C. i muszą być sproszkowane w stanie przesuszonym, według sposobu opisanego pod B. przy „szczegółowych przepisach dla badania pojedyńczych rodzajów pasz."

2. Oznaczenie azotowych substancyi.

a) S-u-r-o-w-a p-r-o-b-e-i-n-a. Oznaczenie surowej proteiny uskutecznia się ogólnie w ten sposób, że w 1-2 g badanej substancyi oznacza się ilość azotu według metody Kjeldahl'a: str. ..., znaleziony azot mnoży przez 6·25 przyjmując 16% N w Nh= substancyi.

Co do oznaczenia azotu według metody z wapnem sodowem albo według Dumas'a por. str. ... i ... .

W celu oznaczenia azotu w ciekłej albo w papkowatej substancyi, jak w wywarze, mleku itp. podparowywa się pewną ilość ciała, odpowiadającą 1-2 g suchej substancyi

ewent. z kilku kroplami kwasu siarkowego i małą ilością gipsu na szalkach Hoffmeister'a aż do suchości, rozciera szalkę wraz z zawartością na gruby proszek i spala substancyę wraz z szalkami według Kjeldahl'a. Podług okoliczności można też badane ciało wprost zaprawić kwasem siarkowym, wodę początkowo na łaźni wodnej, potem nad małym płomieniem oddalić i ~~potem~~ wreszcie spalić w sposób wiadomy.

Uw. Przy używaniu pierwszej metody trzeba uważać, aby substancya, szczególniej pasze mączyste, były zupełnie jeszcze przed ogrzaniem, przesiąknięte kwasem siarkowym.

Ostatni sposób oznaczania proteiny surowej jest w ogólności dostatecznym przy badaniu różnych rodzajów paszy. Doświadczenie to nie jest jednak bez błędu, ponieważ z jednej strony ilość azotu w różnych połączeniach białkowatych znajdująca się nawet w jednej i tej samej paszy a zwłaszcza jeszcze w rozmajtych rodzajach paszy waha się pomiędzy 14·7–18·4% i z drugiej strony pasza i pokarmy obok białkowatych połączeń zawierają także różne inne połączenia azotowe, jak amidy, alkaloidy, kwas azotowy, których pożywność nie jest nam jeszcze znaną, które też nie mogą być stawiane na równym stopniu z białkowatemi połączeniami.

Połączenia białkowate mają też o tyle rozmajtą wartość, o ile różnie ulegają strawieniu. Przy ściślejszych rozbiorach polecam zatem dalej rozdzielać rozmajte Nh = połączenia ~~[illegible]~~ i w razie potrzeby postępować według metod zaproponowanych obecnie przez a. Stutzer'a.

b) R-o-z-d-z-i-e-l-a-n-i-e p-o-ł-ą-c-z-e-ń a-z-o-t-o-w-y-c-h.

d) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e a-z-o-t-u w b-i-a-t-k-a według Stutzer'a: 1·2 g badanej, przez 1 mm sit przesianej substancyi oblewa się 100 cc wody w kubku szklannym, ogrzewa do wrzenia – przy substancyach skrobię zawierających przez 10 minut na łaźni wodnej – potem dodaje 0·3–0·4 g rozsklamowanego wodnika miedziowego – por. „rozczyny" Nr. 16 przy końcu – przesącza po oziębieniu przez sączek w szwedzkiej bibule, na sączku pozostały osad wymywa wodą i wraz w sączkiem jeszcze wilgotny spala według metody Kjeldahl'a: str. ... .

Przy badaniu takich substancyi, które jak np. nasiona, makuchy itp. obfitują w fosforany alkaliów, w obec których utworzyć się może fosforan miedziowy a uwolnione alkali rozpuścić białko, dodaje się do odwaru, przed dodaniem wodnika miedziowego, na cc rozczynu alunu, który rozpuszczalne fosforany zamienia na nierozpuszczalny fosforan glinowy i potem postępuje według sposobu powyżej podanego.

Jeżeli ciała roślinne zawierają bardzo rozpuszczalne alkaloidy, to 1-2 g subst. ogrzewa się do wrzenia w kubku szklannym w 100 cc bezwodnego wyskoku i w 1 cc kwasu octowego na łaźni wodnej; po odstaniu się substancyi ciecz przesącza się bardzo ostrożnie, tak aby prawie nie lub tylko ślad części nierozpuszczalnych dostał się na sączek; potem sączek, dla oddalenia nierozpuszczonego tłuszczu, wymywa się miernie ogrzanym bezwodnym wyskokiem, w kubku szklannym znajdującą się substancyę ogrzewa się do wrzenia w 100 cc wody – wz. przy skrobiowatych subst. 10 minut na łaźni wodnej –, potem dodaje 0·3-0·4 g wodnika miedziowego, osad przeniesie na sączek poprzednio używany, wymywa wodą itd.

Azotu zawartego w sączku można nie uwzględniać, ten bowiem przy szwedzkiej bibule

przy 5 cm średnicy wynosi 0·00004 g albo przy bibule Nr. 889 wyrabianej przez Schleicher'a w Düren 0·00005–0·00010 g przy 11–12 cm średnicy; również nie potrzeba się obawiać błędu, aby pod działaniem klenku miedziowego utworzyć się mógł wolny azot z amoniaku tworzącego się przy spalaniu.

Do strącania substancyi proteinowych prócz „wodnika miedziowego" zaproponowali niektórzy chemicy następujące sposoby: ogrzewanie wyciągu z octanem żelaza (Hoppe-Seyler i Schmidt-Mülheim), z wodnikiem ołowiowym i z małą ilością octanu ołowiowego (F. Hofmeister), zaprawianie wyciągów roztworem octanu ołowiowego (Meissl, Destinn, Hellner i i.); E. Schulze poleca używać kilka metod równocześnie i oznaczać azot w przesączu uwolnionym od miedzi za pomocą H_2S, przez wyparowanie w szalkach Hofmeister'a; wreszcie do dalszego z charakteryzowania N=połączeń wyciągi zaprawiać kwasem octowym i k-w-a-s-e-m f-o-s-f-o-r-o-w-o = w-o-l-f-r-a-m-o-w-y-m (ps. „roztwory") i oznaczyć również azot powstający przy tym w przesączu. Zamiast kwasu fosforo-wolframowego można użyć także k-w-a-s-u g-a-r-b-n-i-k-o-w-e-g-o.

Kwas fosforo-wolframowy prócz a-m-i-d-ó-w (a-s-p-a-r-a-g-i-n-y, g-l-u-t-a-m-i-n-y, l-e-u-c-y-n-y, t-y-r-o-z-y-n-y i i.), które powstają w roztworze strąca b-i-a-ł-k-a, p-e-p-t-o-n, a-l-k-a-l-o-i-d-y i a-m-o-n-i-a-k, dalej b-e-t-a-i-n-ę, h-y-p-o-k-s-a-n-t-y-n-ę, k-s-a-n-t-y-n-ę, g-u-a-n-i-n-ę, b-e-n-z-i-n-ę, a-r-g-i-n-i-n-ę.

Do dalszego r-o-z-d-z-i-e-l-a-n-i-a n-i-e-b-i-a-ł-k-o-w-a-t-y-c-h N=p-o-t-ą-c-z-e-ń poleca E. Schulze dodawać a-z-o-t-a-n-u s-r-e-b-r-o-w-e-g-o do wyciągów roślinnych traktowanych

poprzednio octanem ołowiowym, w skutek czego strącają się a-s-p-a-r-a-g-i-n-a, g-l-u-ta-m-i-n-a, a-l-l-a-n-t-o-i-n-a, c-i-a-ł-k-a k-s-a-n-t-y-n-o-w-e i po części także t-y-r-o-z-y-n-a; można je dalej z charakteryzować, po oddzieleniu rtęci za pomocą H_2S, a-m-o-n-i-a-k-a-l-n-y-m r-o-z-c-z-y-n-o-s-r-e-b-r-o-w-y-m, przez co wydzielonemi zostaną h-y-p-o-k-s-a-n-t-y-n-a, k-s-a-n-t-y-n-a i g-u-a-n-i-n-a.

Mimo to w bardzo wielkiej liczbie przypadków zupełnie wystarcza oznaczyć całą ilość N, jako też N zawarty w formie czystego białka (proteiny), podczas gdy ilości N zawartej w niebiałkowatych połączeniach dochodzi się z różnicy przez odejmowanie. Jeżeli jednak wypada je bliżej z charakteryzować, to postępuje się według sposobu podanego najpierwej przez Fr. Sachsse'go, i w tym wypadku oznacza najpierwej azot zawarty w amoniaku, potem w amidach i w ~~kwasach amidowych~~ amidokwasach.

β. R-o-z-d-z-i-e-l-e-n-i-e n-i-e-b-i-a-ł-k-o-w-a-t-y-c-h N = p-o-ł-ą-c-z-e-ń.

Tutaj w pierwszej linii pamiętać potrzeba, że doświadczenia należy szybko przeprowadzać z względu na łatwy rozkład wyciągów roślinnych, i wyciągi tak przysposabiać, aby przez sposób wytrawiania nieutworzyły się żadne produkta rozkładu, któreby potem błędnie wpływały na otrzymane wyniki.

O. Kellner zaproponował, aby zamiast z wodą gotować części roślinne przez 1¼ 1½ godziny z 30-40° wyskokiem i z kilku ~~kropel~~ kroplami kwasu octowego, a mianowicie 10 g miałko sproszkowanej substancyi z 300 cc wyskoku, przesączyć wyciąg po ostygnięciu, krotną część przesączu wyparować na łaźni wodnej, wyługować wodą itd.

Jeżeli (zaś przyrządzamy się) wodny wyciąg, to 1 cz. substancyi należy wytrawiać (2 razy) przez godzinę z 10 cz. zimnej wody x), przesączyć przy pomocy pompki i potem wygotować z jednem z 10 krotną ilością wody. Przesącz miesza się szybko, oddziela od białka przez zagotowanie, przesącza i przesącz podparowywa do małej objętości; ażeby uniknąć szkodliwego wpływu peptonu i pośrednich produktów powstałych z rozkładu białka, zakwasza się wyciąg kwasem siarkowym, strąca kwasem fosforo-wolframowym, przesącza, przesącz rozcieńcza do pewnej stałej objętości i krotne części jego używa do pojedyńczych oznaczeń.

Zasada dalszego oznaczania i rozdzielania połączeń amidowych polega na tem, że (a-m-i-d-o-k-w-a-s-y), przy których wewnątrz rdzenia wód zasadowym jest przez grupę amidową (NH_2), wywięzują wolny azot z k-w-a-s-e-m a-z-o-t-a-w-y-m podobnie jak amoniak według równania:

$$2C_2H_3(NH_2)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2HNO_2 = 2C_2H_3OH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2H_2O + 2N_2$$

kwas asparaginowy + kwas azotawy = kwas jabłkowy + woda + azot

(tyrozyna $C_9H_{11}NO_3$ i)

W ten sam sposób zachowuje się (leucyna $= C_5H_{10}(NH_2)COOH$,

która w tym wypadku kwas leucynowy i wolny azot: ~~a także i tyrozyna $C_9H_{11}NO_3$.~~

Zatem

28 cz. znalezionego $N = 133$ kwasu asparaginowego $= 131$ leucyny $= 181$ tyrozyny, czyli

x) Asparagina rozkłada się już przy gotowaniu wodnego roztworu.

1 cz. „ „ = 4·75 „ „ = 4·68 „ = 6·46 „

A-m-i-d-o-k-w-a-s-y a-m-i-d-o-w-e, przy których także jeszcze jedna grupa wodorotlenowa (OH – hydroksylowa) w karbanylu zastąpioną jest przez drugą grupę amidową (NH_2), dodają przy traktowaniu kwasem azotowym tylko połowę azotu w formie wolnego gazu, zamiast NH_2 połączone z grupą karboksylową zamienia się w amoniak; ostatnią zaś grupę amidową przemienić można w amoniak przez gotowanie z jakimkolwiek rodzaju kwasem np. solnym; przy asparaginie powstaje skutkiem tego chlorek amonowy i kwas asparaginowy, który przy działaniu kwasu azotowego zachowuje się jak powyżej; zatem

$$C_2H_3.NH_2\begin{cases}CO.NH_2\\COOH\end{cases} + HCl + H_2O = C_2H_3.NH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + NH_4Cl$$

asparagina + kwas solny + woda = kwas asparaginowy + chlorek amonowy.

Dodając zaś ostatni produkt rozkładu, po wydaleniu amoniaku, przez działanie alkaliów lub ziem alkalicznych, jak powyżej za pomocą kwasu azotowego, to otrzymuje się znowu również kwas jabłkowy i wolny gaz azotu, przyczem 28 cz. N = 132 cz. asparaginy czyli 1 cz. N = 4·71 cz. asparaginy. Można jednak oznaczyć także ilość odłączonego azotu w postaci amoniaku i z niego obrachować asparaginę (przyczem 14 N = 132 asparaginy albo 1 cz. N = 9·43 cz. asparaginy). Ta metoda, najpierwej podana przez Sachsse'go, wypróbowana i do praktycznego rozbioru zastósowana została przez:

E. Schulze'go, O. Wellneo'a, E. Hern'a, H. Emmerling'a, C. Böhmer'a ii.

Aby za pomocą tej zasady oznaczać połączenia amidowe w roślinach i w

ciągach z nich, dzieli się powyższy wyciąg na trzy części i postępuje w następujący sposób:

1. W pierwszej części oznacza się g-o-r-o-w-o u-t-w-o-r-z-o-n-y a-m-o-n-i-a-k.

Doświadczenie to przeprowadzić można albo w azotometrze za pomocą nabromowanego ługu sodowego, przyczem amoniak (np. chlorek amonowy) zmienia się według następującego równania:

$$2(NH_4Cl) + 3NaBrO + 2NaHO = 2N + 3NaBr + 2NaCl + 5H_2O.$$

albo przez wydalenie amoniaku alkalicznemi ziemiami (wapnem lub magnezyą); ten ostatni sposób ma mieć pierwszeństwo nad innemi, jak tego dowiódł A. Morgen, ponieważ amidowe i inne azotowe połączenia w wyciągach roślinnych zawarte ataknowane są do nabromowanego ługu sodowego.

Niektórzy chemicy poruczają w tym wypadku mleko wapienne nad magnezyę, ponieważ przy ciałach zawierających kwas fosforowy, obrywają się utworzenia trudno rozkładającego się fosforanu magnezowo-amonowego.

Do wydalenia amoniaku przez gotowanie z palona magnezyą można posługiwać przyrządu Schlössing'a albo innego zbudowanego na podobnej zasadzie; wyciąg i magnezyę daje się do kolby, kolbę łączy się za pomocą wysokiej, jeżeli można w kulkę wydętej rurki szklanej, aby zapobiedz przejściu magnezyi do odbieralnika, z chłodnicą Liebig'a prawie poziomo ustawioną, która z drugiego końca połączona jest najściślej z U odbieralnikiem zawierającym miarecznikowany kwas siarkowy w podobny sposób jak przy spalaniu z wapnem sodowem. Amoniak można

takie za pomocą mleka wapiennego wydalić, umieszczając według C. Böhmera, wyciąg w szalce pod obszernym, do wypolerowanej płyty szklannej szczelnie przystającym dzwonem szklannym w szyjkę zaopatrzonym, która zatyka się zatyczką kauczukową, mającą dwa otwory; przez jeden otwór przeprowadza się lejkowata rurka szklanna, korkiem opatrzona aż do szalki z wyciągiem; w drugi otwór wkłada się pod kątem prostym zagiętą rurkę szklanną również korkiem zaopatrzoną, tak aby wewnątrz dzwonu po za zatyczkę nie wystawała; obok szalki z wyciągiem ustawia się na podwyższeniu drugą szalkę z nieważonym kwasem siarkowym, szalki dzwonem nakrywa, przez lejek wlewa ostrożnie do niżej umieszczonej szalki zawierającej wyciąg mleka wapiennego, i przez 3 dni wypompowuje powietrze co pewien przeciąg czasu i ~~potem~~ nakoniec odmierzechłuje kwas siarkowy.

A. Emmerling postępuje w podobny sposób, używa rury szkłowato ku dołowi zbiegającej i dającej się korkiem lub wentylem Bunsen'a zamykać, która posiada jeszcze w bocie silną rurkę, do której przymocowuje się szczelnie kolbę z dwoma substancyami i mlekiem wapiennem; rurę napełnia kawałeczkami szkła zwilżonemi wodą i HCl. Rura jest u góry zatkana korkiem w którym osadzona jest rurka pod kątem prostym zagięta, z korkiem, prowadząca do pompki; po ustawieniu przyrządu wypompowuje się powietrze, pozostawia przez kilka dni, spuszcza kwas solny i cieczą amoniakalną do szalki, wyparowywa do suchości z chlorkiem platynowym i oznacza amoniak jako chlorek platynowo-amonowy.

Ten sposób oznaczania amoniaku przez utwarzanie próżni można zmieniać w bardzo rozmajty sposób; ma on też przed pierwszym sposobem tę zaletę, że przy nim używać można wprost samych części roślinnych. A. Longi używa w miejsce mléka wapiennego mléka magnezyowego przy 38–40°C. w próżni, podczas gdy E. Bosshard zaprawia nadmiarem kwasu fosforo-wolframowego i osad, do którego także amoniak przechodzi, odkrapla z mlekiem magnezyowem, albo poddaje na zimno działaniu mleka wapiennego.

2. Druga część przesączu służy do o-z-n-a-c-z-e-n-i-a a-z-o-t-u w g-o-t-o-w-o u-t-w-o-r-z-o-n-y-m a-m-o-n-i-a-k-u + k-w-a-s-i-e a-m-i-d-o-w-y-m (a-s-p-a-r-a-g-i-n-i-e itd.) W tym celu gotuje się tę część wyciągu przez 1½–2 godzin z rozcieńczonym kwasem solnym albo siarkowym (na 100 cc wyciągu dodaje się 7–8 cc zgęsz. HCl albo 2–2·5 cc zgęsz. kwasu siarkowego) ostudza i ilość amoniaku oznacza według metod pod I. podanych.

Różnica pomiędzy pod 1. wynalezionym gotowo utworzonym amoniakiem a między tym teraz znalezionym azotem zawartym w amoniaku podaje ilość azotu znajdującego się w kwasie amidowym.

3. Trzecią część przesączu używa się do o-z-n-a-c-z-e-n-i-a a-z-o-t-u z-a-w-a-r-t-e-g-o p-o-d f-o-r-m-ą a-m-i-d-o-k-w-a-s-u.

Ponieważ kwasy amidowe nie dają się żadnym środkiem przez strącenie oddzielić od amidokwasów, to gotuje się też i tę drugą część jak pod 2 z rozcieńczo-

nemi kwasami, podparowywa je potem z dodatkiem mleka wapiennego albo magnezyi albo alkaliów do suchości dla oddalenia niepotrzebnego amoniaku i traktuje tę pozostałość kwasem azotowym. Do tego używa się azotynu potasowego x), przyczem badaną ciecz zakwasza się kwasem siarkowym. Że jednak przytem obok wolnego azotu wywięzuje się jeszcze tlenek azotu (NO), to objętościowe oznaczenie gazu przedstawia pewne trudności. Do usunięcia tlenku azotu używa się po największej części witryolu żelaza i tlenu. Metoda ta przedstawia wiele niedogodności z względu na równocześnie obecny kwas węglowy; C. Böhmer używał zatem nadmanganezanu potasowego w alkalicznym rozczynie xx) jako środka absorbującego wz. utleniającego tlenek azotu, a ten rozczyn ma jeszcze tę zaletę, że oddala równocześnie się znajdujący CO_2.

Doświadczenie następujące, jakiem się posługuje C. Böhmer ma z względu

x) Ażeby azotyn potasowy oczyścić od węglanu potasowego poleca U. Kreusler, aby zgęszczonej rozczyn azotynu potasowego mięszać z azotanem wapniowym tak długo, dopóki osad powstaje; osad ten początkowo pulchny staje się po ogrzaniu krystalicznym i łatwo może odsączonym być. W rozczynie zatem zamiast węglanu jest azotan potasowy i mała ilość azotanu wapniowego, które to azotany nie są szkodliwe.

xx) Tlenek azotu zaabsorbowanym zostaje także szybko i zupełnie wz. utlenionym od kwasu chromowego, który jednak do oznaczania nie nadaje się tutaj, ponieważ nie można go użyć w alkalicznym rozczynie w celu równoczesnego oddalania kwasu węglowego.

du swej pojedyńczości i ~~pewności wyniku~~ dokładności pierwszeństwo przed innemi zaproponowanemi metodami.

A jestto wysoki cylinder napełniony rozc. HCl. W nim znajduje się rura szklanna nie zbyt wązka, u dołu cokolwiek zatopiona, napełniona kawałkami marmuru. U góry zatkana jest ona korkiem, przez który przechodzi rurka szklanna i kauczukowa służąca do połączenia jej z kolbką B. W szyjce kolbki jest szczelnie osadzony korek ~~z trzema~~

Fig. 22.

z trzema otworami; przez jeden otwór przechodzi rurka sięgająca aż do dna, cieńko u dołu wyciągnięta, łącząca kolbkę z przyrządem wywięzującym CO_2. Przez drugi otwór przechodzi rurka lejkowata z kurkiem a przez trzeci rurka szklanna zagięta pod kątem prostym i ścięta poniżej korka. Do tej rurki szklannej przymocowany jest wąż kauczukowy w środku przy a przecięty, złączony jednak szczelnie za pomocą do niego wsuniętej rurki szklannej. Na tej rurce szklannej umieszczonym jest tymczasowo ściskacz b. Drugi koniec ~~xx~~ węża połączonym być może z Hempel'owską pipetą C, czyli z tak zwaną „pojedyńczą pipetą absorbcyjną," której większą kulę, o pojemności 150 cc napełnia się alkalicznym rozczynem nadmanganczanu potasowego. Ten rozczyn przysposabia się w ten sposób, że do odpowiedniej ilości wody dodaje się nadmanganczanu potasowego w nadmiarze i na każde 100 cc cieczy kilka g wodnika sodowego albo potasowego i miesza niekiedy.

Przy robieniu doświadczenia wlewa się słabo alkaliczną substancyę do kolbki B i wrzuca kilka gramów azotynu potasowego, do kolbki (w razie potrzeby) dolewa się wody do połowy,

zatyka silnie korkiem i przepuszcza kwas węglowy. Jeżeli po kilku minutach powietrze zostanie prawie całkiem wydalone, przerywa się wywięzywanie CO_2 przez zamknięcie ściszkacza c i łączy pipetę absorbcyjną z wężem kauczukowym przed ściskaczem b, w ten sposób, aby powietrze nie doszło do rurki włoskowatej d, co można uskutecznić przy odpowiedniem nachyleniu pipety. Poczem przerywa się zupełnie wywięzywanie się CO_2, upuszcza się z lejka do B w małych odstępach kilka kropel roze. (1:3) kwasu siarkowego i dopomaga wywięzywaniu się gazu wz. absorbcyi przez wstrząsanie B i C x). Jeżeli się ma to przekonanie, że po kilku silnych wstrząśnieniach wywięzywanie ukończonem jest, to kolbkę napełnia się prawie po korek wodą, przepuszcza kilka baniek kwasu węglowego, ściąga wąż kauczukowy da a, zamyka go ściskaczem b i potem ściąga zupełnie. Po silnem skłóceniu gazu z cieczą w pipecie absorbcyjnej, łączy się pipetę za pomocą rurki włoskowatej z Hempel'owską „pojedyńczą biuretą", przeprowadza gaz do biurety i odczytuje ilość jego przy zachowaniu potrzebnych ostrożności. Jeżeli nie ma podobnej biurety, to pipetę absorbcyjną łączy się z przyrządem Schmidt'a do oznaczania azotu w sposób niżej podany. Użycie jego jest bardzo łatwe, do mierzenia wystarczy w razie potrzeby zwykła kalibrowana biureta z kurkiem. Po ustawieniu ostatniej przez podniesienie lub obniżenie pierścienia żelaznego a fig. 23 do jednakowej wysokości z absorbcyjną pipetą na stoliczku stojącą, rozluźnia się

x) B i C połączyć można także jednym wężem kauczukowym, powyższe jednak urządzenie ułatwia silne kłócenie cieczy w pipecie absorbcyjnej bez poruszania kolbki z podstawki.

ciskacz namykającego węża przy rurce woskowatej i skierowuje się ciecz aż do otworu węża kauczukowego przez nachylanie pipety. Wąż namyka się brzeg dwoma palcami lewej ręki, ciskacz prawą ręką przesuwa ~~się~~ na rurkę woskowatą i tędy ~~się~~ wąż z rurką woskowatą c nasiętą pod kątem prostym, której drugie ramię połączone jest za pomocą węża kauczukowego z górnym otworem biurety. Biureta również jak i rurka woskowata były poprzednio napełnione wodą w b się znajdującą przez podniesienie w górę balonu A. Przez podniesienie A i otwarcie kurka d wpędza się w rurce woskowatej, będącej częścią pipety, znajdujące się bańki gazu do kuli, skłóca się je w celu zaabsorbowania i gaz przeprowadza do biurety przez obniżanie balonu A. Gdyby w skutek silnego wywiązywania się gazu zachodziła obawa co do zdolności absorbcyjnej w pipecie znajdującej się cieczy, to pipetę napełnia się świeżym rozczynem, po uskutecznionem położeniu z b ~~przepędza się gaz~~

Fig. 23

przez
(pędza ~~się~~ gaz do kuli, skłóca i przeprowadza go napowrót do biurety.

W ten sposób znalezione objętość gazu podaje ilość azotu ulwowrzonego z znajdujących się amidokwasów (leucyny, tyrozyny, kwasu asparaginowego itd) + azotu z kwasów amidowych utworzonych przez gotowanie z amidokwasów; odejmując zatem ilość azotu znaleziona dla amidokwasów pod 2 od tej całej ilości otrzymuje się ilość azotu zawartego pod formą kwasów amidowych.

U. Kreusler dowiódł, że amidowe połączenia nie rozkładają się jednakowo od

kwasu azotawego; np. kwas asparaginowy rozkłada się miarowo, asparagina zaś odszczepia amoniak, który rozkłada się od kwasu azotawego w ilościach zmiennych, nigdy jednak zupełnie. Można to dokładniej uskutecznić przez o-g-r-z-e-w-a-n-i-e z kwasem azotawym, lecz pojedyńcze połączenia amidowe wymagają nie jednakowo długiego ogrzewania, aby mogły dać w przybliżeniu dobre wyniki. (A. Emmerling zdołał przy pomocy swego przyrządu rozłożyć zupełnie w 80 minutach siarkan amonowy na zimno za pomocą azotynu potasowego i kwasu octowego). Kreusler używał do swoich doświadczeń osobnego przyrządu i uważa poprzednio polecony witryol żelaza za odpowiadający celowi do usunięcia tlenku azotu; szczegółowy opis tego przyrządu ~~są~~ jest podany w oryginalnej pracy tego autora.

Przez powyższy sposób oznaczania otrzymuje się:

a) azot w amoniaku zawarty,

b) azot zawarty w amidokwasach amidowych (z różnicy 2-1)

c) azot zawarty w amidokwasach (z różnicy 3-2).

Jeżeli się doda te trzy ilości, to suma ich według C. Böhmer'a i E. Kern'a jest zazwyczaj mniejszą, od tej jaka wypada dla rozpuszczalnych połączeń azotowych z różnicy między całym N a N z proteiny; wypada zatem z tego, że w roślinach oprócz tych trzech form znajdują się jeszcze inne N połączenia.

4. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e k-w-a-s-u a-z-o-t-o-w-e-g-o.

Do o-z-n-a-c-z-e-n-i-a k-w-a-s-u a-z-o-t-o-w-e-g-o w sokach roślinnych po ich zagęszczeniu z dodatkiem mléka wapiennego są używane rozmajte metody; polegają one

na tej zasadzie, że kwas azotowy zamienionym zostaje na tlenek azotu za pomocą dymiącego kwasu solnego i chlorku żelazowego i potem oznaczonym w tej formie ~~oznacza~~. To ostatnie oznaczenie uskutecznia się albo przez zmierzenie objętości gazu, albo przez przeprowadzenie tlenku azotu znowu na kwas azotowy i odmiareczkowanie utworzonego kwasu. Najodpowiedniejszem jest oznaczanie objętości gazu a trudności trafiające się przy obrachowaniu ominąć można jeżeli według P. Wagner'a (str. ....) w celu sprawdzenia przeprowadzi się oznaczenie pod temi samemi warunkami w p-e-w-n-e-j oznaczonej ilości czystej saletry i porówna z sobą otrzymane objętości gazów.

Pojedyńczo i pewnie przeprowadza się oznaczenie kwasu azotowego, jeżeli do pochłaniania tlenku azotu użyje się środka zaproponowanego przez C. Böhmer'a, tj. kwasu chromowego i tlenek azotu oznaczy podług wagi.

W tym celu uzupełnia się przyrząd na fig. 22 przedstawiony w ten sposób, że kolbę B łączy się z U= odbieralnikiem zamiast z Hempel'owską kulą absorbcyjną, do odbieralnika nalewa się małą ilość roztworu (5-10 cc) węglanu sodowego i zawiesza w naczyniu zawierającem zimną wodę a to w tym celu, aby zatrzymać kwas solny porwany od gazu i oddalić większą część wody z wywięzującego się gazu. W celu zupełnego usunięcia wody łączy się U=rurkę z rurką z chlorkiem wapniowym, tę zaś rurkę z przyrządem potasowym Liebig'a, do którego wlewa się roztwór 12 g kwasu chromowego w 10-15 cc 12% kwasu azotowego; przyrząd potasowy zamyka się jeszcze rurką z chlorkiem wapniowym, który przytrzymuje wodę porwaną przez gaz z roztworu kwasu chromowego. Przyrząd potasowy i ostatnią rurkę z chlorkiem wapniowym odważa się (jak przy pierwiastkowym rozbiorze), poczem wlewa się do kolbki B zagęszczony i

przesączony wyciąg roślinny i małą ilość mleka wapiennego, otwiera ściskacz b i tak długo kwas węglowy przeprowadza przez przyrząd, dopóki powietrza zupełnie z niego się nie wydali; poczem przez rurkę lejkowatą wlewa się roztwór chlorku żelazowego i bardzo mocny kwas solny, wstrzymuje do minimum wywięzywanie się kwasu węglowego, ogrzewa kolbkę B do wrzenia, ~~przeprowadza~~ poczem (skoro cały tlenek azotu wydalonym zostanie, przeprowadza) przez krótki czas kwas węglowy i ~~potem~~ wreszcie (powietrze za pomocą aspiratora) jednak po przerwaniu połączenia pomiędzy A i B.

Przyrost na wadze jak wykazuje przyrząd potasowy i ostatnia rurka z chlorkiem wapniowym podaje ilość wywiązanego tlenku azotu a z niej obrachowuje się ilość kwasu azotowego przez pomnożenie jej liczbą 1·8 ($60 N_2 O_2 : 108 N_2 O_5$).

Substancye amidowe zawarte nawet w większej ilości i w towarzystwie innych organicznych ciał (jak cukru itd.) nie mają według zdania Kreusler'a, widocznego wpływu na ostateczne wyniki.

c. O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-t-r-a-w-n-e-j a-z-o-t-o-w-e-j s-u-b-s-t-a-n-c-y-i wz. n-i-e-s-t-r-a-w-n-e-j n-u-k-l-e-i-n-y.

W celu oznaczenia strawnej części N= połączeń wz. niestrawnej nukleiny n-a s-z-t-u-c-z-n-e-j d-r-o-d-z-e podaje A. Stützer następujący sposób:

α z s-z-t-u-c-z-n-y-m s-o-k-i-e-m ż-o-ł-ą-d-k-o-w-y-m: 2 g jak najmielej sproszkowanej, przez 1 mm sito przesianej substancyi, odtłuszcza się najpierwej przez 5-6 godzin w wytrawiaczu za pomocą eteru, suszy po odtłuszczeniu, poczem na nożu lub za pomocą chorągiewki z pióra

przenosi bez straty do kubka szklannego półlitrowego, oblewa 250 cc. soku żołądkowego (rozczyn Nr. 17 a przy końcu) i ogrzewa przez 24 godzin — zazwyczaj wystarcza 10-12 godzin — przy 37-40° C., przyczem wśród mieszania w pierwszych godzinach, w odstępach jednogodzinnych, zaś dem co godzinę dodaje po 2-5 g 10% HCl (razem na każdym razie 0·1% HCl) aż ciecz zawie- rać będzie 1% HCl x). Kubek ogrzewać można na łaźni wodnej lub powietrznej jednak przy (później) podanej ciepłocie. Sok wytrawiony masę przesącza się zawsze przez asbestowy sączek: do lejka szkla- nego wkłada się stożek z blanki mosiężnej, na niego dopiero nakłada grubowłóknistego i wyżarzonego asbestu; przy substancyach szlamistych jak mąka z makuchów lnia- nych lepiej jest używać fałdowanego sączka z wymytej bibuły.

β. Z a l k a l i c z n y m s o k i e m p a n k r e a t y n o w y m. Resztę subst. po- zostałą po wytrawieniu sokiem żołądkowym wraz z asbestowym lub na kerwatki pokoja- nym sączkiem papierowym spłukuje się 100 cc. alkalicznego soku pankreatynowego (roz- czyn (Nr.) 17 b przy końcu) do kubka szklannego i wytrawia przez 6 godzin przy 37-40° C. i kilka razy przez ten czas miesza, poczem przesącza, wodą dobrze wymywa, sączek wraz

x) Jeżeli używa się 400 cc. soku żołądkowego (o 0·2% HCl), to tylko mniejsze ilości ulegają strawie- niu, niż przy powyższym sposobie; (porządem) potrzeba także ogrzewać aż przez 24 godzin; podczas gdy przy dodawaniu kwasu do 250 cc. soku żołądkowego, aż do 1% ogólnej ilości kwasu wystarcza zazwy- czaj ogrzewać (ciepło) przez 10 godzin. Jeżeli się zaś na 2 g subst. wytrawionej sokiem żołądkowym nalewa alkalicznego roczynu pankreatyny i obserwuje działanie, to nabiera się przekonania, że obojętnem jest czy się postępuje według powyżej opisanego sposobu, czy też już od początku używa tylko 400 cc. soku żołądkowego o 0·2% HCl.

z zawartością suszy i według metody Kjeldahl'a bada na azot.

Azot zawarty w sączku (wz. w 2 sączkach), zrobionym z bibuły Schleicher'a i Schüll'a wynosi dla sączka o 11-12 cm średnicy 0·05-0·10 mg; ilość tę można odjąć przy obrachowaniu.

Liczne porównawcze badania dokonane na zwierzętach i z sztucznemi cieczami trawiącemi, przeprowadzone szczególniej na stacyach doświadczalnych w Göttingen, Möckern, i Hohenheim ztwierdziły, że pod wpływem sztucznych cieczy trawiących więcej substancyi proteinowej przechodzi w rozczyn, niżeli to u zwierząt spostrzegać się daje (przynajmniej przy surowej paszy) według różnicy azotu z paszy i azotu z łajna i, że połączenia azotowe rozpuszczone przez sztuczny sok żołądkowy nawet ilościowo nie równają się z temi połączeniami, jakie przypadają dla naturalnego procesu trawienia, przyczem np. przez sztuczne trawienie znaleziony azot z nukleiny okazuje się że jest u zwierząt nie zupełnie niestrawnym.

Chociaż otrzymane wyniki zgadzały się z sobą (w wielu wypadkach zupełnie, to jednak otrzymywano nieraz zupełnie niezgodne z sobą rezultaty.

R. Niebling przyznaje również, że zarzuty robione metodzie Stutzer'a są słuszne i że może mieć tylko konwencyonalną wartość. Według jego badań trawienie za pomocą pepsyny można zastąpić przez poprzednie zagotowanie z rozcieńczonym kwasem solnym i w tym celu 2 g. subst. ogrzewa się z 150 cc 0·2% HCl aż do pierwszego zawrzenia, ciecz z obojętnia zgęsz. rozczynem węglanu sodowego — mały nadmiar

jego nie szkodzi — i potem poddaje na działanie 50 cc wyciągu pankreatyny, przysposobionego według przepisu Stutzer'a, zaalkalizowanego poprzednio 1·0 g bezwodnego węglanu sodowego.

3. Oznaczenie tłuszczu.

a) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-u-r-o-w-e-g-o t-ł-u-s-z-c-z-u (wz. w-y-c-i-ą-g-u e-t-e-r-o-w-e-g-o). 5-10 g zmielonej albo dobrze sproszkowanej subst. wsypuje się do tutki (patronu) zrobionej z bibuły (w ten sposób, że walec drewniany węższy o 4 mm od cylindra szklannego (wytrawiacza) obwija się 2 razy naokoło bibułą, przyczem część bibuły wypuszcza się po za walec i zagina a utworzone dno wyrównywa przez silne przygniatanie). Po wsypaniu substancyi zamyka się patron przez odpowiednie zagięcie kraju bibuły albo też przez włożenie na wierzch substancyi małej ilości odtłuszczonej waty.

Tak napełnioną tutkę (patron) suszy się w suszarni parowej przez 2-3 godzin przy 95° C., poczem wkłada ją do wytrawiacza Soxhlet'a i wytrawia bezwodnym eterem przez 4-6 godzin (fig. 24).

Nie należy zaś przesuszać substancyi zbyt długo, bo według okoliczności tłuszcz może się przez ten czas rozłożyć.

Substancye zawierające wysychający tłuszcz, jak makuchy lniane, mąka lniana, makuchy makowe itd. wysusza się przez 1 godzinę przy 100° C. w strumieniu gazu świetlnego albo wodu, a to z tego powodu że podobne tłuszcze łatwo żywicznieją w powietrzu tlen zawierającem.

Substancye łatwo spiekające się (zawierające większe ilości cukru lub dekstryny) miesza się z wyżarzonym piaskiem, wysusza, rozciera, wyjmuje z przyrządu po 2 godzinach, wysusza, rozciera znowu, wsypuje do tego samego patronu i wytrawia po raz drugi za pomocą eteru.

Eter zebrany w poprzednio odważonej kolbce wyparowywa się lub odkrapla, kolbkę wysusza przez 2 godziny w suszarni parowej i ponownie odważa. Przyrost na wadze podaje ilość tłuszczu zawartego w badanej substancyi.

Wyciąg eterowy zawiera prócz właściwego tłuszczu także różne inne składniki, przeważnie barwiki wszelkiego rodzaju (chlorofil – zieleń roślinną) organiczne kwasy itp. Barwiki można wprawdzie oddalić przez dodanie oczyszczonego węgla zwierzęcego do wyciągu eterowego, jednak węgiel pochłania także i część tłuszczu, tak że w skutek tego przy rozbiorze wynajduje się go zawsze w mniejszej ilości.

W celu oddalenia kwasów kłóci się wyciąg eterowy z wrzącą wodą, przesącza i miareczkuje kwasy w wyciągach wodnych. Tłuszcz pozostający na sączku, po wysuszeniu na powietrzu, rozpuszcza się w ciepłym bezwodnym wyskoku i eterze, przesącza do poprzednio odważonej kolbki, wyparowywa wyskok i eter i odważa ponownie.

Po rozpuszczeniu wyciągu eterowego w małej ilości gorącego bezw. wyskoku i po ostudzeniu roztworu wydzielają się ciała woskowate i wodniki węgla zawarte w wy

ciągu eterowym; jednak rozdzielanie ciał według tego sposobu nie jest dosyć dokładnem, przyczem nadmienić wypada że woskowate ciała rozpuszczone w wyciągu eterowym są do pewnego stopnia strawnemi.

Przyrząd do oznaczania tłuszczu zbudowany według pomysłu A. Emmerling'a i G. Loges'a składający się z sześciu rurek Soxhlet'a łączy w sobie te zalety, że nie zabiera wiele miejsca i że przy robieniu wyciągu cała górna część jego obraca się na około osi stałej podstawy. Oś podstawy zwężająca się ku górze kryje się w okrągłej rurce umieszczonej w środku mosiężnej chłodnicy; przyrząd stoi całkiem bezpiecznie, można jednak podstawę jego dla bezpieczeństwa przymocować do stołu za pomocą czterech śrub. Rurki chłodnicy są cynowe; powyżej chłodnicy łączą się one w pierścień, z którego w górnej części rozchodzą się na bok dwie inne rurki. Jedna z nich połączona jest z kulistą U rurką, zamkniętą przez jedną kroplę rtęci i służy za klapę bezpieczeństwa w tym przypadku, gdyby rurka z chlorkiem wapniowym zatkała się podczas doświadczenia. Woda zimna dostaje się do chłodnicy przez rurę opatrzoną lejkiem u góry ~~zaopatrzoną~~ i sięgającą aż do samego dna przyrządu; woda zużyta odpływa przez boczną rurę, jak to widać na fig. 24, albo też przez otwór znajdujący się w osi podstawy

Fig. 24. Wytrawiacz Emmerling'a.

Kolbki zawierające bezwodny eter, stoją na miedzianym talerzu mającym 30 cm średnicy. Do ogrzewania służy osiem ~~pierścieniowato~~ na obwodzie ustawionych palników, ~~za~~ opa-

osobnemi kurkami.)
trzonych ~~w osobne kurki~~ (Nastawianie i regulowanie przyrządu jest jeszcze o tyle ułatwionem, że tak talerz miedziany jak i palniki można dowolnie wysoko ustawiać za pomocą śruby.

b) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-t-o-p-n-i-a z-j-e-ł-c-z-e-n-i-a t-ł-u-s-z-c-z-u w p-a-s-z-y. Tłuszcz wz. wyciąg eterowy niektórych rodzajów paszy, szczególniej makuchów dosyć często zawiera wolne kwasy tłuszczowe, które okazują jużto mniejszy, jużto większy stopień zepsucia. Ilość ich oznacza się, ~~na podstawie~~ według propozycyi R. Heinrich'a, w podobny sposób jak przy maśle i tłuszczach jadalnych.

W tym celu otrzymany wyciąg eterowy rozpuszcza się w mięszaninie wolnej od kwasów, składającej się z równych części eteru i bezwodnego wyskoku i rozczym miareczkuje wyskokowym 1/20 norm. rozczynem wodnika potasowego przy dodaniu fenolftaleiny jako ukaziciela. Ponieważ bezwodny wyskok i eter, zawierają niekiedy małe ilości kwasów, to dla kontroli przeprowadza się „ślepe" oznaczenie w takiej samej ilości mięszaniny eteru i wyskoku, jaka użytą była do rozpuszczenia tłuszczu. Ilość cc 1/20 norm. rozczynu wodnika potasowego zużyta na 1 g tłuszczu służy do ocenienia ilości wolnych kwasów wz. do ocenienia stopnia zepsucia. Podług R. Heinrich'a 1 g tłuszczu spotrzebuwuje:

Nazwa paszy:	Liczba rozbieranych próbek:	Ilość spotrzebowanych cc 1/20 normalnego roztworu wodnika potasowego na 1 g tłuszczu: pośrednio	wahała się pomiędzy:
Makuchy bawełniane	22	6·8	3·6 – 13·5
Mąka z makuchów bawełnianych	122	7·7	1·9 – 27·4
Słodziny piwne	6	19·1	15·4 – 25·9
Makuchy kokosowe	70	33·9	2·4 · 77·3
Mąka z makuchów kokosowych	4	50·9	42·6 – 58·1
Makuchy z migdałów ziemnych	195	40·3	8·1 – 69·1
Mąka z makuchów z migdałów ziemnych	166	45·5	12·6 – 70·8
Śrót " " "	+2	50·4	34·2 – 60·9
Mąka z mięsa	4	37·6	16·7 – 57·3
Otręby żytnie	3	28·0	20·5 – 39·0
Otręby pszenne	9	28·1	15·6 = 33·6
Makuchy lniane	21	5·0	3·1 – 9·0
Kiełki słodowe	4	27·9	18·9 · 32·6
Makuchy palmowe	14	15·0	7·4 – 21·1
Śrót palmowy	5	14·2	10·1 – 18·7
Makuchy rzepakowe	14	8·0	3·4 – 39·6
Mąka z makuchów rzepakowych	3	27·6	3·3 – 50·9
Mąka ryżowa	45	42·3	11·0 · 57·5
Makuchy łogowe	17	48·7	20·5 – 62·5
Mąka z makuchów łogowych	3	54·1	51·2 – 57·8
Makuchy słonecznikowe	6	4·0	3·2 – 5·3
Mąka z makuchów słonecznikowych.	2	10·1	3·4 – 16·9

Köttstorffer (por. przy „maśle") wyraża stopień zjełczenia Tłuszczu przez liczbę cc norm. alkali, jaka potrzebną jest do zobojętnienia 100 g Tłuszczu.

E. Salkowsky i H. Nördlinger oznaczają wolne kwasy tłuszczowe w podobny sposób przez rozpuszczenie Tłuszczów wz. olejów w mieszaninie eteru z wyskokiem i z małą ilością fenolftaleiny, przyczem zobojętniają w każdym wypadku rozczynnik przed samem użyciem a kwas znaleziony obrachowują na w-o-l-n-y k-w-a-s o-l-e-j-o-w-y

1 cc norm alkali = 0·239 g kwasu olejowego albo = 0·088 g kwasu masłowego czyli 1 cz. na wagę sody (Na_2O) = 0·097 ciężarom kwasu olejowego albo 2·889 ciężarom kwasu masłowego.

H Nördlinger w pewnej liczbie notowycznie czystych makuchów oznaczył w ten sposób ilość wolnego kwasu; wynik był następujący:

	Liczba badanych próbek	100 części makuchów zawiera: wolnych kwasów tłuszczowych			całego tłuszczu			100 części całego tłuszczu zawierają: wolnych kwasów tłuszczowych		
		min.	max.	pośred.	min.	max.	pośred.	min.	max.	pośred.
		cz.	cz.	cz.	cz.	cz.	cz.	cz.	cz.	cz.
1. makuchy rzepakowe	6	0·72	1·02	9·70	7·67	9·70	8·81	8·39	13·23	10·55
2. makuchy makowe	10	3·72	6·68	5·66	8·92	10·34	9·63	43·70	70·70	58·89
3. makuchy z mig. ziem.	20	0·37	4·92	1·42	5·70	12·47	7·65	6·45	39·42	18·62
4. makuchy lnowe	15	2·66	7·80	6·15	11·20	21·90	15·44	20·24	58·62	40·29
5. makuchy palmowe	38	0·62	3·16	1·47	8·00	14·70	10·39	6·28	26·21	14·23
6. mąka palmowa	1	—	—	1·55	—	—	18·68	—	—	8·29
7. makuchy kokosowe	5	0·91	1·63	1·31	10·10	16·11	13·11	7·27	13·88	10·51
8. makuchy lniane	2	0·43	1·06	0·75	6·82	10·80	8·81	4·00	15·50	9·75
9. makuchy ryżowe	10	0·68	1·74	1·27	4·80	8·14	6·53	8·33	28·72	20·07

a. Stellwaag znalazł w tłuszczu makuchów jeszcze wyższe liczby dla ilości wolnych kwasów tłuszczowych, a mianowicie: przy makuchach makowych 71·01%, łogowych 73·06%, migdałów (orzechów) ziemnych 86·96% itd.

Jeżeli badać potrzeba tłuszcze z paszy na wolne kwasy tłuszczowe, to pamiętać należy, aby r-o-z-c-z-y-n-n-i-k nie zawierał śladu kwasów; zwykły eter bardzo często oddziałuje kwaśno; potrzeba go zatem przed każdorazowem użyciem zobojętniać albo też w tym celu używać zupełnie czystego e-t-e-r-u n-a-f-t-o-w-e-g-o, wolnego od kwasów i składników o wyższym punkcie wrzenia.

W ogólności części roślinne w naturalnym świeżym stanie zawierają mniejsze lub większe ilości kwasów tłuszczowych; dla tego też trudno jest z ilości tłuszczu znajdującej się w paszy (makuchach) wyciągnąć ostateczny wniosek co do pytania, czy pasza jest dobrą lub zepsutą. W każdym razie potrzeba jeszcze licznych badań, któreby rozstrzygły w jakich granicach waha się ilość wolnych kwasów w pojedyńczych tłuszczach w naturalnym świeżym stanie, zanim ta metoda badania nabędzie wszelkiej pewności.

4. Ciała rozpuszczalne w wodzie wz. bezazotowe ciała wyciągowe.

(czyli wodniki węgla.)

Bezazotowe ciała wyciągowe czyli wodniki węgla obejmują najrozmajtsze chemiczne połączenia znajdujące się w paszy, a mianowicie: skrobię, gumę, dekstrynę, cukier trzcinowy i gronowy, kleje roślinne, kwasy roślinne, pektynę, ciała gorzkie, barwiki itd.

Ilość tych ciał obrachowuje się zazwyczaj z różnicy, tj. przez dodanie ilości znalezionej wody, surowej proteiny, surowego tłuszczu, włókien drzewnych i popiołu i przez odjęcie sumy tych sposób otrzymanej od liczby 100.

W razie jeżeli potrzeba ilościowo oznaczyć jedno z dobrze już scharakteryzowanych chem. połączeń, to przysposabia się wyciąg wodny i w dalszym ciągu postępuje w następujący sposób:

10-20 g badanego materyału wytrawia się w kolbie 8-10 razy, za każdym razem z 200-300 cc wody: surowce pasze przez dwa pierwsze razy na łaźni wodnej przy 50° C. potem w cieplocie wrzenia przyczem uzupełnia się wyparowaną wodę, ziarna i skrobiowate ciała za każdym razem po pół godziny. Po każdem odgotowaniu ciecz oddziela się szybko od pozostałości, poczem poszczególne ciecze sprowadza się do pewnej stałej objętości i przesącza o ile możności jak najszybciej przez wielki fałdowany sączek, kłódy przebić i obmienić należy gdy się zatka i szybko ciecz nie przepuszcza, albo co jeszcze lepiej przy pomocy pompy Bunsen'a.

Bardzo na tem zależy, aby po każdorazowem wygotowaniu wodą ciecz bardzo szybko oddzielać od osadu a głównie, aby wytrawienie ukończyć zupełnie w j-e-d-n-y-m dniu, ponieważ (a szczególniej w lecie) wyciągi może zapleśnieć i skisnąć zanim przystąpi się do dalszego rozbioru. Przesączanie można także przyspieszyć przez użycie pompki wodnej. Albo też można jeszcze postępować w podobny sposób, jak przy wytrawianiu cukru

lub jak przy oznaczaniu włókien drzewnych, albo nakoniec przepuścić wodniste ciecze przez lejek, zakończony lejkowatą rurką, w którą wkłada się fałdowany sączek. Otrzymany wyciąg rozbiera się natychmiast, lub gdy to jest niemożebnem wstawia na noc do piwnicy albo do lodowni pokojowej.

J-l-o-ś-ć c-i-e-p-ł-a w-o-d-n-i-e n-o-ż-p-u-s-z-c-z-a-l-n-y-c-h oznaczyć można wprost, przez wyparowanie krótkiej części wyciągu, albo też p-o-ś-r-e-d-n-i-o w ten sposób, że pozostałą substa. po wybrawieniu zbiera się na poprzednio wysuszony i odważony sączek, suszy przy 100-100°C. i potem odważa.

Przyjąwszy, że do wybrawiania za pomocą wody użyliśmy 20 g siana, że one zawierały pierwotnie 14·35% wody, że po wybrawieniu pozostało 13·225 g bezwodnej substa., to 20 g siana zawierają suchej substancyi $\left(\frac{85·65 \times 20}{100} =\right)$ 17·13 g; z niego po wybrawieniu woda pozostało 13·225 g, zatem z 100 g siana otrzymaliśmy $\left(\frac{13·225 \times 100}{17·13} =\right)$ 71·36% części w wodzie nierozpuszczalnych, czyli (100-71·36=) 28·64% składników w wodzie rozpuszczalnych.

Jeżeli całej reszty substancyi z powodu jej objętości nie wysuszyliśmy i nieodważyliśmy, lecz tylko przesuszyliśmy ją na powietrzu przy 50-60°C. i potem odważyli a w części na powietrzu wysuszonej substancyi oznaczyliśmy ilość wody przy 105-110°C., to według tego obrachować można ilość bezwodnej po wybrawieniu pozostałej substancyi a dopiero na podstawie tego ilość cał rozpuszczalnych. Przyjąwszy, że ilość po wybrawieniu pozostałej, na powietrzu wysuszonej substancyi wynosiła 14·181 g i że ilość za ulotnia pod-

czas wysuszenia jeszcze 6·75% wody, to ilość bezwodnego wyciągu $\left(\frac{93\cdot25 \times 14\cdot181}{100}\right) = 13\cdot224$ g a według tego ilość części powyciągowej, pozostałej z 100 siana $\frac{13\cdot224 \times 100}{17\cdot13} = 71\cdot36\%$. W tym wypadku więc 100 cz. siana zawierałyby 71·36% nierozpuszczalnych, 13·224% bezwodnego wyciągu i 15·416% wody.

P-o-ś-r-e-d-n-i-e oznaczenie ciał w wodzie rozpuszczalnych zasługuje na pierwszeństwo przed bezpośredniem oznaczeniem, ponieważ roślinny wyciąg wodny rozkłada się bardzo łatwo a podczas podparowywania i suszenia wyciągu wodnego ulatniają się bardzo łatwo rozmajte składniki, skutkiem czego oznaczenie ilości rozpuszczalnych wypadłoby błędnie i za nisko.

Wreszcie wynik sprawdzić jeszcze można przez bezpośrednie oznaczenie wyciągu; w celu rozdzielenia i scharakteryzowania ciał rozp. w wodzie postępuje się w następujący sposób:

a) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-u-c-h-e-j s-u-b-s-t-a-n-c-y-i, w-y-c-i-ą-g-u i p-o-p-i-o-ł-u.

Pewną oznaczoną objętość wyciągu, odpowiadającą 4 g subst. podparowywa się prawie zupełnie w szalce platynowej, potem wysusza w suszarni parowej przy 100° C. aż do stałego ciężaru i waży natychmiast.

W celu oznaczenia ciał mineralnych spopiela się ostrożnie wysuszony wyciąg i odważa szalkę wraz z solami (niezawierającemi węgla). Oznaczenie pojedyńczych składników mineralnych (przy użyciu ewent. większej ilości roztworu) uskutecznia się według metod podanych przy „popiele roślinnym" str. ....

b) Określenie potasu azotowego.

Pewną krotną część wyciągu, odpowiadającą 2–3 g substr. podparowywa się do sucha- (nie zbyt drobno)
łości z 3 g palonego gipsu w szalce Hoffmeister'a, szalkę zaraz z zawartością ~~proszkuje~~ i spala według metody Kjeldahl'a. Rozdzielenie i oznaczenie pojedyńczych potaczeń azotowych uskutecznia się według Nr. 2 B str. .... .

c) Oznaczenie rozpuszczalnych wodnych węglanów.

Inną część wyciągu podparowywa się na szalce porcelanowej aż do zawiesistości gładkiego ulepku, pozostałość rozpuszcza się przy pomocy kieszka dwa razy w 100 cc wyskoku o 90% obj., ciecz przesącza i odkrapla wyskok. Później pozostałość podparowywa się do poprzedniej zawiesistości, jeszcze raz rozpuszcza w wyskoku, przesącza, wyskok znowu podparowywa i ciecz rozpuszcza w wodzie aż do pewnej oznaczonej objętości. Połowa roztworu służy do oznaczenia cukru grzonowego, druga połowa do oznaczenia cukru trzcinowego. Przy rozcieńczaniu cieczy trzeba na to uważać, aby ciecz nawierała co najwyżej 1% cukru.

d) Oznaczenie cukru grzonowego (inwertowego, maltozy).

Oznaczenie różnych rodzajów cukru uskutecznić można albo przez miareczkowanie albo za pomocą wagi.

Metodę Fehling'a sprostował i zmodyfikował Soxhlet.

1. Sposób miareczkowania według Soxhlet'a.

25 cc roztworu miedziowego i 25 cc alkalicznego roztworu soli Seignette'a (roztworu

Nr. 18) zagotowuje się w głębokiej szalce porcelanowej i dodaje odnośnego rozczynu cukrowego tak długo, aż rozczyn nie będzie już więcej miał barwy niebieskiej po dłuższem lub krótszem zagotowaniu odpowiednio do rodzaju cukru. Cukier gronowy, inwertowy i lewulozę należy gotować przez 2 minuty, maltozę przez 4 a cukier mlekowy przez 6 minut. W ten sposób można w przybliżeniu oznaczyć, jak wiele cc rozczynu cukrowego odpowiada 50 cc rozczynu Fehling'a, tj. jak wiele odsetek cukru zawiera badany rozczyn. Przez rozcieńczenie lub podparowanie cieczy należy doprowadzić rozczyn do tego zagęszczenia, aby zawierał mniej więcej 1% cukru.

Po uskutecznieniu tego ogrzewa się ponownie 50 cc rozczynu Fehling'a do wrzenia i dodaje do zupełnego zredukowania rozczynu Fehling'a taką ilość mniej więcej 1% cieczy, jaka odpowiada ilości użytej cieczy przy badaniu wstępnem. Poczem zagotowuje się ciecz przez czas wskazany dla odpowiedniego rodzaju cukru i całą ciecz wlewa na fałdowany ~~zbity~~ sączek. Podczas sączenia trzeba przedewszystkiem zwracać na to uwagę, aby przez sączek nie przechodziły nawet ślady kłaczkowatego tlenku miedziawego; o czem najlepiej się można przekonać, pozostawiając przesącz przez pewien czas w spokoju i mięszając go kilka razy pręcikiem, przez co osad tlenku miedziawego zbierze się na środku dna naczynia. Jeżeli przesącz ma jeszcze barwę niebieską albo zielonawą, to, jak się samo przez się rozumie, rozczyn zawiera jeszcze nierozłożoną sól miedziową, czego nawet bliżej dochodzić nie potrzeba. Jeżeli zaś przesącz ma barwę żółtą, to należy go zbadać na miedź.

O tem przekonać się można, jeżeli przesącz zakwasi się kwasem octowym i doleje do niego świeżo przysposobionego rozczynu żelasinku potasowego. Ciemno czerwone zabarwienie

udowadnia obecność większej ilości, różowe zabarwienie śladów miedzi, niezmienienie się cieczy zupełną redukcyę miedzi a tem samem nadmiar cukru. Aby zaś utrafić ilość cieczy potrzebną do dokładnego rozłożenia soli miedziowej, należy miareczkować tak długo, dopóki z dwóch po sobie miareczkowanych cieczy, jedna jeszcze ślad miedzi zawiera, gdy następna zawierająca rozczynu cukrowego więcej o 0·1 cc, nie wykaże zupełnej redukcyi miedzi. Rzeczywista ilość rozczynu cukrowego redukująca 50 cc rozczynu Fehling'a leży w pośrodku tych dwóch ilości. Ilość odnośnego rodzaju cukru, zawarta w użytej liczbie cc rozczynu cukrowego, obrachowuje się łatwo według stosunków redukcyjnych obrachowanych przez Soxhlet'a dla rozmajtych rodzajów cukru, przyczem 50 cc rozczynu Fehling'a w mniej więcej 1% rozczynach odpowiada:

0·2375 g cukru gronowego,
0·2470 „ „ inwertowego,
0·2572 „ lewulozy,
0·3890 „ maltozy,
0·3380 „ kr. cukru mlekowego.

W zabarwionych przesączach bardzo trudno lub też całkiem nie można rozpoznać oddziaływania żelazosinku potasowego. Dlatego Soxhlet poleca w takim wypadku postępować w następujący sposób: do przesączu dodaje się kilka kropel rozczynu cukrowego, zagotowuje przez 1 minutę i odstawia na 3-4 minut. Jeżeli się potem ciecz (z naczynia) ostrożnie wylewa, to rozpoznaje się osad albo natychmiast albo też dopiero wtedy, gdy dno naczynia wyciera się prę-

cikiem szklannym owiniętym kawałeczkiem bibuły, która barwi się na czerwono od popr
czepianych do dna śladów tlenku miedziawego.

W tych przypadkach, w których znaną jest w przybliżeniu ilość cukru, można się posłu
wać sposobem miareczkowania podanym przez Reischauer'a. Do sześciu rurek odczynnikowy
tworzących tak zwaną gwiazdę Reischauer'a, dodaje się po 5 cc roztworu cukrowego, który n
powinien zawierać więcej dekstrozy wz. maltrozy nad 0·58 g w 100 cc, dolewa się 1, 2, 3, 4, 5 i
6 cc roztworu Fehling'a, zanurza gwiazdę w wrzącej łaźni wodnej przez 20 minut. Po
czem wyjmuje i obserwuje się barwę cieczy w pojedyńczych rurkach, czy jest niebieską, zie
loną, czy też żółtą wz. czy w cieczy na żółto zabarwionej znajduje się jeszcze miedź albo nie
i część tej cieczy odsącza i przesącz bada kwasem octowym i żelazosinkiem potasowym
zabarwienie czerwone wskazuje na obecność miedzi.

W ten sposób stwierdzamy obecność i brak miedzi w 2 obok siebie stojących
rurkach, ilość zaś jej waha się między niemi o dziesiątą część cc; jeżeli zaś ten przypa
dek zachodzi np. pomiędzy trzecią (żółtą) a czwartą (zieloną) rurką, to do innych ru-
rek i do nowych ilości cieczy odmierza się 3·15, 3·40, 3·60, 3·75 i 3·90 cc roztworu Fehling'

jeżeli obecnie punkty końcowe leżą pomiędzy 3·40 a 3·60, to odmierza się
3·45, 3·49, 3·51, 3·53, 3·55 i 3·57 cc roztworu Fehling'a; jeżeli zaś teraz pun-
kty końcowe leżą pomiędzy 3·51 a 3·55, to przyjmuje się ostatecznie liczbę po
średnią a mianowicie 3·53.

Według K. Kruis'a

1 cc	roztworu	Fehling'a	= 5·54 mg	dekstrozy	7·26 mg maltozy
2	„	„	= 10·36	„ „	14·46 „ „
3	„	„	= 14·95	„ „	21·83 „ „
4	„	„	= 19·54		29·32 „ „
5	„	„	= 24·26	„ „	36·82 „ „
6	„	„	= 28·97	„ „	44·36 „ „

2. Sposób oznaczania według wagi.

Oznaczenie cukru grono wego według w-a-g-i opracowanem zostało przez Allihn'a, w nowszych naś czasach sposób ten jest rozpowszechnionym także do oznaczania cukru inwertowego, maltozy, cukru mlekowego i lewulozy. Meissl, Wein, Soxhlet i Lehmann przygotowali tablice dla odnośnych rodzajów cukru, dla każdego rodzaju cukru potrzeba nań odpowiednich roztworów i stosownych rozcieńczeń; sposób przeprowadzenia oznaczenia jest w-s-p-ó-l-ny dla wszystkich a mianowicie: roztwór Fehling'a, ewent. po jego rozcieńczeniu, ogrzewa się w zlewce porcelanowej (wk. wiszącej) do wrzenia, dodaje na pomocą pipety przepisaną ilość roztworu cukrowego i gotuje ~~suten~~ tak długo, jak jest wskazanem dla odpowiedniego rodzaju cukru i potem natychmiast przesącza. Do przesączania używa się rurki z sączkiem asbestowym porowatym Soxhlet'a. Taki sączek przygotowuje się w ten sposób, że rurkę do spalania używaną na lab-em długą wyciąga się z jednego końca aż do połowy jej szerokości. W szyjce umieszcza się watę kulkę z waty szklanej i na nią nakłada miękkiego asbestu, oczyszczonego poprzednio na pomocą kwasu solnego i kwasu azotowego i wymytego

wodą przekroploną. Asbest nie powinien być ani za wolno ani za twardo wciśniętym, bo w pierwszym wypadku tlenek miedziawy przechodzić będzie przez niego, w drugim zaś przesączanie trwać będzie za długo. Asbest wymyty gorącą wodą, przepłukuje się wyskokiem i eterem, nakoniec rurkę wraz z asbestem wyżarza i równocześnie przez nią przeprowadza powietrze. W ten więc sposób przygotowuje się ją do użycia a po każdem użyciu ~~w ten sposób~~ oczyszcza przez wymycie asbesta ~~wymywa się~~ kwasem azotowym, potem gorącą wodą, wyskokiem i eterem i wreszcie przez wysuszenie całej rurki. Wyżarzoną i w suszni oziębioną rurkę waży się zawsze przed każdem doświadczeniem.

Przy przesączaniu umieszcza się w rurce za pomocą korka mały lejeczek i na sączek asbestowy w nim umieszczony nalewa najpierwej małą ilość gorącej wody a potem rozczyn Fehling'a z tlenkiem miedziawym. Pozostałe resztki tlenku zbiera się piórkiem i spłukuje gorącą wodą, sączek wymywa kilka razy gorącą wodą, a nakoniec wodę oddala się przez nalanie na sączek wyskoku a potem eteru. Po zupełnem wysuszeniu asbestu łączy się rurkę z przyrządem wywięzywania wodu w ten sposób, że wysuszony wód wchodzi do rurki – sączka przez rurkę węższą na dół ukośnie zagiętą a osadzoną w korku. Po pewnym czasie, po wypędzeniu powietrza, ogrzewa się miernie sączek asbestowy, przez co następuje redukcya tlenku miedziawego na metaliczną miedź. Jeżeli krople wody utworzone przy redukcyi miedzi wyparowały i miedź jest matowo-czerwoną, to sączek ostudza się jeszcze w strumieniu wodu i potem natychmiast odważa. Przyrost na wadze oznacza ilość miedzi. Tej ilości miedzi odpowiadającą ilość odnośnego rodzaju cukru znaleść można w odpowiedni

tablicach.

Kolorymetryczne roztwory do oznaczenia cukru za pomocą wagi są te same, jakie są podane dla oznaczeń przez miareczkowanie (roztwory N^ry 1-3), jednak Allihn dla cukru gronowego zmienił skład roztworu soli Seignette'a.

aa) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-u-k-r-u g-r-o-n-o-w-e-g-o (dekstrozy) podług Allihn'a:

30 cc roztworu siarczanu miedziowego,

30 cc roztworu soli Seignette'a (173 g soli Seignette'a + 125 g wodnika p-o-t-a-s-o-w-e-g-o rozpuszczonych do 500 cc) i

60 cc wody ogrzewa się do wrzenia, potem dodaje się

25 cc 1% roztworu cukrowego i gotuje jeszcze przez 2 (dwie) minuty. (p. tablicę III przy końcu.)

bb) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-u-k-r-u i-n-w-e-r-t-o-w-e-g-o podług C. Meissl'a:

25 cc roztworu siarczanu miedziowego,

25 cc roztworu soli Seignette'a z ługiem s-o-d-o-w-y-m (podług Soxhlet'a) i tyle cc roztworu cukru inwertowego, aby odpowiedziały m-a-k-s-i-m-u-m 0·245 g cukru inwertowego mieszają się i cieczy rozcieńcza do 100 cc. Ciecz do wrzenia ogrzana utrzymuje się w stanie wrzenia przez 2 (dwie) minuty (p. tablicę IV przy końcu).

cc) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e m-a-l-t-o-z-y podług E. Wein'a:

25 cc roztworu siarczanu miedziowego,

25 cc roztworu soli Seignette'a z ługiem s-o-d-o-w-y-m (podług Soxhlet'a)

25 cc nie więcej jak 1% rozczynu cukrowego zmięsza się na zimno, ogrzewa do wrzenia i gotuje przez 4 ~~(minuty) (p. tablicę V)~~ (cztery) minuty (p. tablicę V).

β) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-u-k-r-u t-r-z-c-i-n-o-w-e-g-o. Drugą część wyskokowego rozczynu inwertuje się przez ogrzewanie z HCl, tj. przeprowadza się w cukier inwertowy. Na 95 g cukru trzcinowego rozp. w 700 cc wody odmierza się 100 cc 1/5 norm. HCl (zawierającego 0·729 HCl, c.g. 1·0035) i ogrzewa przez 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Poczem się szybko ostudza, zobojętnia dokładnie miareczkowanym ługiem sodowym i rozcieńcza do 100 cc. W ten sposób otrzymuje się 1% cukru inwertowego.

Chcąc mniej więcej 1% rozczyn cukru trzcinowego zbadać na ilość cukru, to do 100 cc tego rozczynu dodaje się 15 cc powyższego kwasu, ogrzewa 1/2 godziny na wrzącej łaźni wodnej, zobojętnia i rozcieńcza całość do 250 cc. 50 cc tej cieczy (= 0·21 g cukru inwertowego przy dokładnym 1% rozc.) można użyć wprost do oznaczenia według metody E. Meissl'a.

Od wynalezionej w ten sposób ilości miedzi odejmuje się poprzednio otrzymaną ilość dla cukru gronowego, dla pozostałej ilości miedzi wyszukuje się odpowiednią ilość cukru inwertowego według tablicy IV a wynalezioną mnoży przez 0·95 w celu przerachowania cukru inwertowego na trzcinowy.

γ) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e d-e-k-s-t-r-y-n-y (wz. gumy.) Strąty wyskokowe, po odsączeniu rozczynu cukru, rozpuszcza się znowu w wodzie do 200 cc, dodaje 20 cc HCl c.g. 1·125 i ogrzewa przez trzy godziny na wrzącej łaźni wodnej przy prostopadłem ustawieniu chłodnicy. P

trzy godzinnem ogrzewaniu ostudza się szybko ciecz, zobojętnia ługiem sodowym albo tylko taką ilość ługu dolewa, aby ciecz jeszcze słabo kwaśno oddziaływała, rozcieńcza do 250, albo 500 albo też do 1000 cc tj. o tyle rozcieńcza, aby ciecz co najwięcej 1% dekstrozy zawierała. 25 cc tego rozczynu strąca się według Allihn'a 60 cc rozczynu Fehling'a. Ilość dekstrozy, odpowiadająca ilości miedzi, pomnożona przez 0·9 podaje ilość dekstryny (por. także tablicę VI.).

Według okoliczności można też strąt otrzymany za pomocą bezw. wyskoku zebrać na odważony sączek, wysuszyć, odważyć i spopielić i równocześnie oznaczyć azot w drugiej, takiej samej ilości strątu. Otrzymana pozostałość po odjęciu od niej popiołu, i połączeń azotowych (N × 6·25) podaje w przybliżeniu ilość ciał dextrynowatych i gumowatych rozpuszczonych w wodzie.

5. Oznaczenie skrobi.

1. metoda. 3 g drobno sprosz. subst., jeżeli ta zawiera takie ilości cukru i dextryny któreby uwzględniać należało, wytrawia się kilka razy zimną wodą ×), potem

×) Jeżeli pozostałość po zrobieniu wyciągu, jeszcze wilgotną obleje się na sączku bezw. wyskokiem i wysuszy na powietrzu, to można ją potem ilościowo oddzielić od sączka. Jeżeli zaś do wytrawiania nie używa się zimnej wody, to można osobno oznaczoną ilość cukru i dekstryny (i gumy) odjąć od całej dekstrozy i resztę obrachować na skrobię. Ciała obfitujące w tłuszcz należy poprzednio pozbawić tłuszczu przez wytrawienie subst. gorącym bezw. wyskokiem (wz. eterem).

pozostałość ogrzewa się w nakrytej flaszeczce albo jeszcze lepiej w nakrytym kubku cynowym na 150-200 cc z 100 cc wody w kociołku parowym Soxhlet'a przez 3-4 godzin przy ciśnieniu trzech atmosfer. — W braku podobnego kociołka parowego mięszaninę ogrzewać można

Fig. 25. Kociołek parowy pomysłu Soxhlet'a.

także w flaszeczkach p. Reischauer'a i Lintner'a na łaźni glicerynowej przez 8 godzin przy 108-110°C.

Zawartość flaszeczki przesącza się na gorąco przez sączek asbestowy (asbestem wyłożony lejek) i wymywa gorącą wodą. Pozostałość na sączku nie powinna pod mikroskopem oddziaływać z jodem. Przesącz rozcieńcza się do 200 cc i ogrzewa z 200 cc HCl c. g. 1·125 przez 3 godziny na wrzącej łaźni wodnej, podczas czego kolbę łączy się z chłodnicą prostopadle ustawioną.

Po upływie tego czasu ciecz ostudza się szybko, zobojętnia ługiem sodowym aż do słabego kwaśnego oddziaływania i rozcieńcza do 500 cc.

Ponieważ produktem przemiany skrobi jest dekstroza, to w tym wypadku oznacza się cukier według sposobu podanego pod 2. aa.) str..... i wynik rozbioru odczytuje się na odpowiedniej tablicy. Aby z znalezionej ilości dekstrozy obrachować skrobię albo dekstrynę, należy liczbę na tablicy odnalezioną pomnożyć przez 0·9 (por. tablicę VI.).

2 metoda. Ponieważ przy powyższym sposobie nie zawsze cała ilość skrobi roztworzoną zostaje, więc Märcker i Morgen stosują teraz następującą p-e-w-n-ą metodę:

3 g do rozbioru przygotowanej, jak najmniej sproszkowanej subst. rozgotowuje się na kłajster z 50 cc wody w małem, cylindrycznem 100 cc obejmującem naczyniu metalowem przez 20 minut przez wstawienie w wrzącą wodę, poczem ochładza się do 70° C., dodaje 5 g wyciągu słodowego (100 g słodu na 500 cc wody) i w celu rozrzedzenia skrobi wstawia się je na łaźni wodnej ogrzanej do 70° C. przez 20 minut. Potem dolewa się 5 cc 1% roztworu kwasu winowego (ciecz zawiera zatem 0·1% kwasu winowego), naczynie przykryte nakrywką metalową wstawia do kociołka parowego Soxhlet'a i ogrzewa przez ½ godziny przy 3 atmosferach. Po oziębieniu i otwarciu kociołka umieszcza się naczynie znowu na łaźni wodnej ogrzanej na 70° C. i dodaje 5 cc wyciągu słodowego; po 20 minutach, gdy z wszelką pewnością rozpuści się cała ilość skrobi, zawartość z naczynia spłukuje się do 250 cc kolbki, przesącza po schłodzeniu i 200 cc przesączu inwertuje w wiadomy sposób 15 cc HCl o c. g. 1·25. Po dwugodzinnem gotowaniu ciecz przelewa się do flaszki na 500 cc, zobojętnia HCl ługiem sodowym albo potasowym, rozcieńcza po znak i 50 cc tego roztworu redukuje roztworem Fehling'a. 50 cc roztworu = 0·24 g substancyi; przytem uwzględniać jednak należy ilość wodników węgla jakie są zawarte w 10 g wyciągu słodowego.

Zaznaczyć należy wypadek, że przez dodanie wyciągu słodowego i poddanie cieczy wraz z nim na działanie ciepłoty 70° C. przechodzi w roztwór cała ilość skrobi, przyczem jednak inne składniki subst. powstają w swym pierwotnym stanie.

Dodatek kwasu winowego zapobiega rozkładowi dekstryny, maltozy i dekstrozy, które w obojętnych roztworach przy wysokiem ciśnieniu brunatnieją i rozkładają się. Zobojętnianie kwasu winowego przed drugiem dodaniem wyciągu słodowego jest zbyteczne. Kwas solny należy zaś zobojętnić tak, aby ciecz raczej kwaśno niż alkalicznie oddziaływała, ponieważ maltoza i dekstroza kwasy bardzo czułe na działanie wolnych alkaliów.

W celu oznaczenia ilości dekstrozy w wyciągu słodowym inwertuje się 50 cc wyciągu słodowego z 150 cc wody i 15 cc HCl według sposobu powyżej podanego, poczem zobojętnia, rozcieńcza do 250 cc i 50 cc tego roztworu = 10 cc pierwotnego wyciągu redukuje się w wiadomy sposób.

Jeżeli używa się 10 cc wyciągu słodowego, to 50 cc inwertowanego roztworu zawiera je przed oznaczeniem zkrobi 0·3 cc wyciągu słodowego; zatem ilość dekstrozy w nich zawartą należy dojąć do ilości powyżej przedstawionej.

3. metoda. Jest ona mniej dokładna, jednak przy niej nie potrzeba cieczy ogrzewać w kociołku.

W celu zrobienia doświadczenia należy bystro byle substancyi odważyć, aby ilość zkrobi w niej zawarta nie przewyższała 2 g. Substancyę jak najmielej zawartą rozrabia się w szalce z letnią wodą, tak, aby wszystkie grudki rozetrzeć. Mieszaninę spłukuje się do 200 cc kolby taką ilością wody, aby cała ilość cieczy nie przewyższała 100 cc. Potem ogrzewa się na łaźni wodnej, aby zkleikowacić zkrobię, i po oziębieniu do 50–60° C. dodaje 15 kropel roztworu diastazy, przygotowanego w następujący sposób:

2 kg świeżego zielonego słodu rozrabia się w moździerzu z mieszaniną 1 l wody i 2

glyceryny i odstawia na osiem dni. Poczem ciecz wyprasuwuje się jak najlepiej i przesącza; przesącz w ten sposób otrzymany jest rozczynem diastazy.

Poczem ciecz z diastazą i skrobią ogrzewa się przez dwie godziny przy 50-60 °C., rozcieńcza do 200 cc i przesącza. Do 100 cc przesączu dolewa się 10 cc HCl c.g. 1·125 i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej przez 3 godziny, zobojętnia ługiem sodowym aż do słabo kwaśnego oddziaływania i ciecz rozcieńcza do 250 cc. W 25 cc tego rozczynu oznacza się dekstrozę według sposobu powyżej podanego. Całej ilości cukru zawartej w rozczynie diastazy można zupełnie nieuwzględniać, ponieważ 15 kropel zawierają tylko 1 mg a w dalszym ciągu doświadczenia nawet mniej, gdy ciecz się rozdzieli i jeszcze raz rozcieńczy.

6. Oznaczenie strawnych wodników węgla.

A. Stutzer i A. Isbert podali sposób oznaczania strawności na drodze sztucznej tak dla połączeń azotowych jak i dla wodników węgla, który polega na kolejnem działaniu rozczynu ptyaliny i diastazy. Chociaż Th. Pfeiffer dowiódł krytycznie, że sposób ten do błędnych wyników prowadzić może przy badaniu paszy zawierającej włókna w większej ilości, mimo to jednak nie zaszkodzi podać go w krótkości. W tym celu używa się:

a) r-o-z-c-z-y-n-u p-t-y-a-l-i-n-y (śliny). Ponieważ otrzymywanie jej — najlepiej z gruczołów ślinnych świni — połączone jest z trudnościami, zatem autorowie używali suchego przetworu nabytego z fabryki E. Merck'a w Darmsztadzie p.n. Ptyalin. activ. 100 g tejże oblewa się rozczynem 1 g bezwodnego Na_2CO_3 w 2 l wody, ogrzewa przez godzinę przy 40 °C.

i potem przesącza *).

b) R-o-z-c-z-y-n d-i-a-s-t-a-z-y otrzymanej z s-ł-o-d-u. Rozczyn ten ma służyć do porównania, czy w ogóle, łatwa do otrzymania z słodu diastaza działa równie silnie jak ferment ~~silny~~ ślinny, również czy go może zastąpić.

W tym celu 1 kg rozgniecionego słodu zielonego miesza się z 1½ l glycerynу i 1½ l wody, odstawia mięszaninę na 8 dni przy ciepłocie pokojowej, miesza niekiedy, poczem wypsuwuje i przesącza rozczyn wyjaśniony (por. rozczyn Nr. 21).

c) R-o-z-c-z-y-n p-e-p-s-y-n-y i p-a-n-k-r-e-a-t-y-n-y otrzymuje się w sposób podany w dodatku (por. rozczyny Nr. 17 a i 17 b). Po licznych badaniach wstępnych doszli autorowie (do tego wniosku) że najlepsze rezultaty otrzymuje się według następującego sposobu:

2 g badanej substancyi odtłuszcza się, potem oblewa 100 cc wody, ogrzewa do wrzenia i po oziębieniu wytrawia ~~się~~ albo z 200 cc rozczynu ptyaliny przez dwie godziny przy 37-40°C albo z 25 cc rozczynu diastazy przez dwie godziny przy 60-65°C. Dalej w celu rozpuszczenia ciał proteinowych wytrawia się substancyę z 400 cc powyższego rozczynu pepsynowego i wreszcie z 100 cc rozczynu pankreatyny przez trzy godziny przy 37-40°C.

W wypadku, gdy się używa diastazy dodać można wprost rozczyn pepsynowy, przy

*) Dodatek węglanu sodowego ½ pro mille okazał się koniecznym, ponieważ wodny rozczyn ~~kupnej~~ ptyaliny nie oddziaływał obojętnie, lecz kwaśno. Rozczyn wodny kwaśno oddziałujący znacznie słabiej działa od rozczynu słabo alkalicznego; większa ilość Na_2CO_3 od 0·05 % okazała się zbyteczną a nawet osłabiającą działanie ptyaliny.

używaniu jednak płytki potrzeba pierwej ciecz przesączyć przez asbest w celu uniknięcia tłuszczowatych wydzielin.

Jakże przed dodaniem cieczy pankreatynowej części nierozpuszczalne, zwłaszcza przez poprzedni roztwór odsączyć potrzeba przez asbest, potem wodą wymyć i pozostałość wraz z asbestem przenieść do kubka szklanego i dopiero potem wytrawić z 100 cc cieczy pankreatynowej przez trzy godziny przy 37-40° C.

Substancyę pozostałą odsącza się jeszcze raz przez asbest umieszczony w lejku na szkiełku z mosiężnej skuwki, wodą wymywa, przenosi na szalkę platynową, suszy przy 100° C. aż do stałego ciężaru i odważa, potem spopiela się zawartość szalki, kwas węglowy wypędza za pomocą kwasu azotowego, suszy ponownie aż do stałego ciężaru i wreszcie odważa. Różnica pomiędzy temi dwoma ważeniami podaje ilość niestrawionej organicznej substancyi, która, w skutek odtłuszczenia próbki, składa się tylko z N-h-substancyi i nierozpuszczalnych wodników węgla (celulosa i t. d.). Aby znaleść ilość wodników węgla (wolnych od N-substancyi), postępuje się w ten sam sposób z drugą próbką, nie spala się jednak niestrawionej pozostałości, lecz w niej oznacza się azot; przez pomnożenie liczby 6·25 obrachowuje się ilość substancyi azotowej i po odjęciu tej ilości od całej niestrawnej organicznej substancyi wynajduje się ilość niestrawionych wodników węgla.

Cała ilość wodników węgla wz. cała ilość bezazotowych ciał wyciągowych (zatem wraz z tłuszczami surowemi) znajdującą się w użytej porcyi wynajduje się w zwykły sposób i to z różnicy pozostałej po odciągnięciu ilości wody + proteiny + tłuszczu + popiołu (wolnego od

kwasu węglowego) od 100; w podobny sposób przeprowadza się rachunek z sztucznego wytrawienia a różnica pomiędzy temi dwoma rozbiorami podaje ilość ciał bezazotowych rozpuszczonych przez fermenty.

7. Oznaczenie włókien drzewnych.

a) Według Henneberg'a i Stohmann'a tz. sposób Weender'a: 3 g na powietrzu wysuszonej, miałko sproszkowanej substancyi gotuje się z 200 cc 1·25% kwasu siarkowego, przez pół godziny (50 g zgęsz. kwasu siarkowego rozcieńcza się do 1 l, z tej zaś mięszaniny odmierza się 50 cc i rozcieńcza 150 cc wody), poczem ciecz wyjaśnioną przez odstanie się zlewa od osadu i osad gotuje dwa razy w ten sam sposób z taką samą ilością wody.

Ciecze zlane odstawia się znad substancyi aż do wyjaśnienia i osiadłe cząstki dodaje do badanej substancyi. Poczem substancyę pozostałą gotuje się z 200 cc 1·25% ługu potasowego (stósunek jak przy kwasie powyżej) przez pół godziny, przesącza przez odważony sączek i gotuje jeszcze 2 razy po ½ godziny z 200 cc wody; ciecz wlewa się na suchy sączek odważony, osad wymywa gorącą i potem zimną wodą, nakoniec wyskokiem i eterem, suszy, waży i spopiela. Sączek z pozostałością minus popiół podaje ilość włókien drzewnych.

Doświadczenie takie zabiera jednak co najmniej dwa dni czasu. Fr. Holdefleiss i H. Wattenberg zaproponowali w ostatnich latach dwie inne metody szybciej do celu prowadzące. Metoda Fr. Holdefleiss'a jest następująca:

Do wązkiej, stożkowato zbiegającej szyjki gruszkowatego naczynia A o objętości

250–280 cc wciąga się za pomocą ust kłębuszek Długowłóknistego, wyżarzonego asbestu. Do tego samego naczynia wrzuca 3 g na powietrze wysuszonej substancyi i zlewa na nią 200 cc cieczy zmieszanej z 50 cc 5% kwasu siarkowego i 150 cc wody; naczynie owija się dokładnie suknem, a to w celu zapobieżenia promieniowaniu ciepła, poczem przez rurkę c wprowadza się aż do dna parę wodną z naczynia C. Przez regulowanie płomienia pod naczyniem C, zapobiega się zbyt mocnym i gwałtownym ruchom cieczy znajdującej się w A. Aby zaś ciecz z gruszki C do flaszki A nie przeszła, w szyjkę flaszki A wkłada się U rurkę z wydętą kulą. Po upływie pół godziny przerywa się gotowanie przez ściągnięcie rurki kauczukowej d z rurki szklanej c a wrzącą-gorącą ciecz sprowadza się do naczynia B za pomocą silnej pompy powietrznej połączonej z rurką b. Tą samą operacyę przeprowadza się potem dwa razy z gorącą wodą; poczem substancyę gotuje się z 1·25% kwasem połasowym i znowu dwukrotnie wrzącą wodą wymywa.

Nakoniec pozostałość w gruszce wymywa się 2–3 razy wyskokiem bezwodnym i eterem i suszy wraz z naczyniem A. Suchą masę przesypuje się do szalki platynowej, suszy ją przy 100–105° C, ostudza i waży. Odważoną substancyę wyżarza się, ostudza i znowu waży. Przez odjęcie ciężaru substancyi wyżarzonej od ciężaru subst. niewyżarzonej wynajduje się ilość włókien roślinnych. Całe doświadczenie ukończyć można w przeciągu jednego dnia.

W powyższy sposób oznacza się ilość włókien drzewnych niezawierających p-o-p-i-o-T-u; w wielu jednak razach wskazanem jest, aby znać ilość włókien drzewnych bez p-e-n-t-o-

i-n-y. W tym celu przyrządza się w ten sam sposób drugą ilość włókien drzewnych, oznacza w nich ilość N według Kjeldahl'a, otrzymaną liczbę mnoży ~~przez~~ przez 6·25 i ~~dodaje~~ dodaje, od całego ciężaru substancyi.

Fig. 26. Przyrząd do oznaczania włókien drzewnych podług Holdefleiss'a.

Substancye obfitujące w tłuszcze jak nasiona oleiste, należy po większej części odtłuścić przez wygotowanie ich w gruszkowatem naczyniu za pomocą bezwodnego wyskoku a to jeszcze przed gotowaniem z kwasem siarkowym; substancye obfitujące w s-k-r-o-b-i-ę poddaje się ~~przed~~ na działanie nastoju słodowego przed gotowaniem z kwasem i z ługiem (100 g słodu wygotowuje się w 1 l wody, potem przesącza i 300 cc przesączu wygotowuje się z 30 g substancyi (rozgotowanej poprzednio z 400 cc wody na kąpieli) przy 60° C. aż do zanikniecia skrobi, a pozostałą substancye poddaje się dopiero nadziałaniu kwasu siarkowego i ługu potasowego).

W. A. Withers w celu skuteczniejszego przesączania się cieczy poleca substancye wygotować pierwej ługiem potasowym a potem dopiero kwasem siarkowym; wyniki mają być zgodne jak przy powyższem badaniu. Ja (~~nie~~ jednak) nie miałem sposobności się przekonać.

W powyższy sposób otrzymane włókno surowe jest mieszaniną czystej celulozy z mniejszą lub większą ilością innych ciał, należnie od substancyi z jakiej błonnik był wydzielony. Włókno surowe roślin trawowatych (Gramineae) (siano łąkowe, słoma, plewy) jest stosunkowo najczystszem, zawiera jednak zawsze jeszcze w 100 cz. 2-3 cz. sub-

stancyi proteinowej, podczas gdy włókno surowe koniczyny zawiera 3-5 cz. tego ciała; w włóknach surowych otrzymywanych z łajna, wytworzonego z tych pasz wynaleść można przez obrachowanie ilości azotu jeszcze większe ilości substancyi proteinowej, względnie 4-5 a nawet 9-10%. Jednak po odjęciu substancyi proteinowej i odpowiedniej ilości węgla od tej pozostałości skład pierwiastkowy jej różni się jeszcze znacznie od składu czystej celulozy (błonnika); surowe włókna roślin trawowatych niezawierające proteiny zawierają zawsze 1-2%, koniczyny 3-4% a włókna w kale z nich wyprodukowanym zawierają nawet 3-4% wz. 5-7% węgla więcej od tej ilości, jaką czysty błonnik zawiera.

Z tego powodu przy podobnych rozbiorach używali chemicy dawniej

b) m-e-t-o-d-y Fr. Schulze'go, za pomocą której otrzymywany błonnik miał być czyściejszym. Dla uzupełnienia zaś tego działu podaję tę metodę choć w krótkości, mimo ~~tego~~ że obecnie jest rzadko stósowaną.

2-5 g paszy wytrawia się kolejno wodą, bezw. wyskokiem i eterem, suszy i wreszcie rozdrabnia.

Poczem 1 cz. subst. suchej, 0·8 cz. chloranu potasowego i 12 cz. kwasu azotowego (c. g. 1·10 wlewa się do naczynia szklannego, zatyka szklanną zatyczką i pozostawia przez 12-14 dni przy ciepłocie ~~15° C. nie przechodzącej~~ nie przekraczającej 15° C.

Po upływie tego czasu ciecz rozcieńcza się małą ilością wody, przesącza, i sączek wymywa zimną a potem gorącą wodą. Po skończonem wymywaniu spłukuje się zawartość sączka do kubka szklannego i wytrawia przez 3/4 godziny przy 60° C. w cieczy amonia-

kalnej (1 cz. amoniaku na 50 cz. wody), pozostałość zbiera na wysuszonym i odważonym sączku, osad wymywa tą samą zimną cieczą amoniakalną tak długo, aż odchodzący przesącz zupełnie bezbarwnym nie będzie, poczem dopiero wymywa zimną i gorącą wodą a nakoniec bezw. wyskokiem i eterem.

Przedewszystkiem przy powyższem ~~moczenia trzeba~~ wytrawianiu potrzeba unikać podwyższenia ciepłoty powyżej 15° C., ponieważ w wyższej ciepłocie utlenienie może być za energicznem i w razie nie ochraniania cieczy przed promieniami ciepła może nastąpić nawet wybuch; jeżeli jednak naczynia stoją przy dobrze zastósowanej ciepłocie, to nawet nie można spostrzedz podwyższenia się wewnętrznego ciśnienia. W wydzielonej „surowej celulozie" według powyższego sposobu znajdują się jednak małe ilości substancyi proteinowej, które obrachowane na pierwotną suchą substancyę przy różnych paszach wynoszą zgodnie do 0·5%, przy odnośnych łajnach zaś od 0·7 do 0·8%. Po odjęciu tej ilości substancyi proteinowej pierwiastkowy skład pozostałości jest prawie ten sam co czystej celulozy i trzeba ją stanowczo za taką uważać. Ponieważ celuloza z kału otrzymana zawiera cokolwiek więcej węgla od celulozy z paszy, zatem przypuszczać można, że celulozę z kału otrzymaną ~~zawiera~~ należałoby wytrawiać w powyższej mięszaninie przynajmniej przez 14–16 dni, zamiast przez 12–14 dni.

c) Sposób według W. Hoffmeister'a. W. Hoffmeister o tyle zmienił sposób podany przez Fr. Schulze'go, że przy doświadczeniu substancyę oblewa się dostateczną ilością kwasu solnego (c. g. 1·05 (zwykle wystarcza 6 cz. kwasu na 1 cz. substancyi), potem dodaje tyle chloranu potasowego,

ile się go rozpuści w czasie przebiegu reakcyi – która kończy się bezwarunkowo w przeciągu 24 godzin.

C. Krauch i Autor, a później jeszcze i Hoffmeister zauważyli; że chlor nie jest bez wpływu także i na samą celulozę i zaproponowali, jeżeli już nie dla praktycznego rozbioru paszy, to przynajmniej dla ściślejszych naukowych badań następujący sposób do ilościowego oznaczenia czystej celulozy:

o ile możności jak najdrobniej sproszkowaną masę wytrawia się najpierwej eterem i, (aby pozostałość po wytrawianiu kwasem octowym bezwodnym i amoniakiem otrzymać w stanie o ile możności jak najczyściejszym) (jest to zbytecznem przy otrzymywaniu tylko czystej celulozy) wyskokiem i wodą, suszy zupełnie i wytrawia w kolbce połączonej z chłodnicą w pięciokrotnej ilości kwasu octowego bezwodnego przy 88–92°C. (dopiero przy 95–98°C. (z błonnika tworzy się powoli cukier)). Przy ciałach zawierających s-k-r-o-b-i-ę dodaje się na każde 20 cc kwasu octowego 1 kroplę zgęsz. kwasu solnego; przy ciałach niezawierających skrobi używa się samego kwasu octowego. Ciała pierwszego rodzaju należy często mięszać i wytrawiać w podany sposób przez 3–4 godzin, drugi rodzaj ciał przynajmniej przez dwa dni. Ciała zdrzewiałe należy częściej wytrawiać, ale za to zawsze przez krótszy przeciąg czasu.

Poczem ciecz odsącza się, na pozostałą substancyę nalewa silnego amoniaku, (początkowo powoli ogrzewa) i potem aż do wrzenia, gdy się zulotni pewna część amoniaku ~~się zulotni~~.

~~Poczem~~ Następnie ciecz odsącza się, osad wymywa wodą, potem wyskokiem, aby ułatwić oddzielanie się cząstek substancyi od sączka i wysuszoną pozostałość wytrawia z nadmiarem

tlenku miedziowo-amonowego x) przez 24 godzin i przez ten czas często miesza.

Ciecz w obec większej ilości celulozy staje się galaretowatą a potem tak gęstą jak ulopek, ~~gdy się~~ skoro rozpuści się cała ilość błonnika. Ciecz wyjaśnioną przez odstanie przesącza się przez watę szklanną. Nierozpuszczoną resztę oblewa się kilka razy amoniakiem i w razie potrzeby jeszcze tlenkiem miedziowo-amonowym. Gdy wata szklanna się zatka i ciecz nie przesącza się już więcej, to pozostałość spłukuje się amoniakiem do kubka i przesącza jeszcze raz po dokładnem wyjaśnieniu się cieczy.

Pozostałość zobojętnia się w kolbie kwasem solnym, przyczem należy unikać silnego rozgrzewania się cieczy, poczem wytrawia, wymywa i znowu rozpuszcza w tlenku miedziowo-amonowym; czynność tę potrzeba tyle razy przeprowadzać dopóki celuloza nie rozpuszcza się już więcej. Drzewiaste substancye pozostawiają brunatną ziarnistą masę, która nie zawiera wcale błonnika, jeżeli wytrawianie ~~czy czynność cała~~ często i dokładnie było przeprowadzonem, o czem przekonać się można, jeżeli na pozostałość naleje się mięszaniny chlorowej, przyczem masa powinna się zabarwić ~~sta~~ ~~je się~~ na żółto brunatno i po wymyciu rozpuszczać się zupełnie w amoniaku.

x) Tlenek miedziowo-amonowy przysposabia się w ten sposób, że dowolną ilość siarkanu miedziowego strąca się taką ilością amoniaku, aby mały nadmiar jego rozpoznać można przez wystąpienie ciemniejszego zabarwienia, powstały osad wypłukuje się kilka razy zimną wodą w kubku i dolewa tyle ługu sodowego, aby osad początkowo zielony przybrał barwę jasno niebieską, poczem wymywa w podobny sposób i otrzymany osad utworzony rozpuszcza wreszcie w najsilniejszym amoniaku.

To samo zjawisko występuje, jeżeli resztę pozostałą po oddzieleniu ~~wszystkiej~~ całej ilości celulozy gotuje się przez dłuższy czas z kwasem octowym bezwodnym; po wymyciu rozpuszcza się ona również w amoniaku. Jasny roztwór błonnika w tlenku miedziowo-amonowym podparuwuje się na łaźni wodnej przy miernej ciepłocie, po oziębieniu dolewa wody, kwasu azotowego aż do słabego kwaśnego oddziaływania i potem wyskoku a utworzony osad zbiera na odważony sączek. Z późniejszemi wyciągami postępuje się w ten sam sposób, błonnik zbiera na tym samym sączku, wymywa najpierwej wyskokiem rozcieńczonym, potem wyskokiem z małą ilością amoniaku, aby jeszcze i małe ilości barwiących substancyi oddalić; chcąc zaś otrzymać piękny przetwór i uniknąć wyschnięcia masy na podobieństwo gumy, potrzeba osad wreszcie wymyć bezwodnym wyskokiem i bezwodnym eterem i przy końcu użyć pompki; w ten sposób można otrzymać każdy rodzaj błonnika jako czysto biały, delikatny proszek.

Nie trzeba się też obawiać straty pewnej części błonnika, gdy substancya nie jest jeszcze dobrze wyługowaną od tlenku miedziowo-amonowego, ponieważ błonnik przez zakwaszenie HCl staje się nierozpuszczalnym i odzyskać go można przy następnem wytrawianiu.

Tak otrzymaną celulozę zbadać można według upodobania co do formy i stopnia rozpuszczalności.

d) Sposób G. Lange'go. G. Lange zaproponował następującą metodę do oznaczania celulozy na podstawie spostrzeżenia dokonanego przez Hoppe-Seylera, że błonnik prawie niezaatakowanym zostaje przy topieniu z najsilniejszym wodnikiem potasowym do 200°C. i na podstawie własnego spostrzeżenia, że lignin tj. drzewnik rozdziela

się na kwas drzewny i na błonnik; według tej metody

10 g badanej substancyi i 3-4 krotną ilość na wagę czystego wodnika potasowego i 30-40 cc wody wlewa się do retorty dosyć obszernej (opatrzonej szyjką, którą zaraz zatyka się zatyczką szklanną) i retortę ogrzewa na łaźni olejnej. Ciepłotę łaźni olejnej mierzy się ciepłomierzem umieszczonym w równej głębokości co i dno retorty. Przy 140°C. mięszanina pieni się i wrzeć zaczyna; poczem ciepłotę podnosi się powoli do 180°C. i przy tej ciepłocie przez godzinę utrzymuje. W tym czasie pienienie ustaje i masa zbiera się na dnie ~~zlewa się razem~~, powierzchnia wyrównuje i nakoniec wszystko krzepnie. Wtedy retortę wyjmuje się z łaźni olejnej, treść retorty po oziębieniu ługuje się wodą ogrzaną do 80°C. ~~gorącą~~ i przy końcu starannie spłókuje zimną wodą do kubka szklannego. Po oziębieniu zakwasza się mięszaninę rozcieńczonym kwasem siarkowym, przez co powstaje silny osad pomięszany z cząstkami błonnika; kwas siarkowy strąca celulozę ilościowo. Do cieczy dodaje się znowu bardzo rozcieńczonego ługu aż do słabego alkalicznego oddziaływania, przez co prócz błonnika wszystkie strącone cząstki przechodzą w roztwór. Osad zbiera się przy pomocy pompki na platynowym stożku, bardzo drobno podziurkowanym, dokładnie wymywa gorącą a potem zimną wodą, z sączka wybiera, wytrawia w bezw. wyskoku, ponownie odsącza przy pomocy pompki, wymywa eterem, nakoniec suszy na łaźni wodnej i odważa. Przez spalenie pozostałości i odjęcie ciężaru popiołu od całego ciężaru otrzymanego przetworu wynajduje się ilość czystej celulozy. Cały przebieg pracy przy pewnej wprawie trwa tylko od 5-6 godzin i ma zaletę wielkiej dokładności, ponieważ błonnik, jak wyżej już wspomniałem, nie zostaje zaatakowanym podczas topienia.

8. Oznaczenie popiołu.

10 g na powietrzu wysuszonej substancyi spala się na szalce platynowej i to z początku nad bardzo słabym płomieniem.

Dobrze jest zaraz płomień zagasić, skoro masa zupełnie się zwęgli albowiem przez powolne dogorywanie jakie się odbywa w wnętrzu masy zwęglonej, następuje zupełne spopielenie; dla utrzymania zaś zupełnie pięknego białego popiołu potrzeba substancyę jeden raz zwilżyć wodą, wysuszyć i jeszcze przez pewien czas ogrzewać nad silniejszym płomieniem.

Przy substancyach zawierających wielkie ilości chemicznych soli należy popiół zawierający jeszcze cząstki węgla wodą wyługować i spalać dalej pozostałość. W ten sposób otrzymuje się w krótkim czasie zupełnie wolny od węgla popiół, na który nalewa się potem ług poprzednio otrzymany, podparowywa razem do suchości, wyżarza jeszcze raz i wreszcie odważa. W celu oznaczenia „czystego popiołu" tj. wolnego od węgla, piasku i CO_2 postępuje się według str. .....

9. Badanie paszy co do jej jakości.

(Pleśnie i grzybki gnilne. Artykuł z grzeczności udzielony przez A. Emmerling'a).

Do robienia hodowli służą Erlenmeyer'a kolbki, o pojemności 50 cc które po zatkaniu watą wyjaławia się przez ogrzewanie przez 2 godziny przy 150° C. (albo przez godzinę przy 160° C.) w termostatach (w parowarach). Przekroploną wodę wyjaławia się przed doświadczeniem w wiadomy sposób (przez gotowanie w tych kolbach).

Branie małych próbek z makuchów uskutecznia się do dziś w następujący sposób: kilka pilników i świderek łyżeczkowaty wyżarza się przed każdem użyciem, po ozię-

bieniu narzędzia spiłowuje się pilnikiem kawałek makuchu i na miejscu spiłowanem wierci się świderkiem od dołu ku górze w ten sposób, aby cząstki z pod świderka wpadały wprost do podstawionej wyjałowionej kolbki Erlenmeyer'a, którą natychmiast zatyka się czopkiem z waty przynależnym do niej.

Osoby przysełające do rozbioru mąkę z makuchów, inne mąki na paszę przeznaczone są obowiązane wyjałowić kolbki, o ile to jest możebnem i próbki wsypywać do kolbek tylko za pomocą narzędzi wyżarzonych przed samem użyciem.

W przeciwnym wypadku wybiera się wprost z oryginalnej flaszki albo z naczynia w którem przesyłka nadeszła odpowiednio małe ilości, jakie są potrzebne do doświadczenia.

Do doświadczeń używa się tylko małych próbek; jedno i to samo doświadczenie zaś przeprowadza się dwa, trzy lub więcej razy. Odrazu dodana ilość wody musi wystarczyć, aby zwilżyć dobrze materyał badany. W zasadzie dodaje się wody nawet w nadmiarze, czasem zaś w większej ilości, jeżeli od razu robi się większą ilość prób.

Zatyczki z waty opala się w zwykły sposób od strony zewnętrznej a kolbki wystawia się na 24 godzin na działanie +35° C.

W tym celu używać można jakiegokolwiek pieca do wylęgania. Używany przyrząd na stacyi doświadczalnej w Kiel jest opisany i obrazowo przedstawiony w „Chemiker Zeitung" Nr. 15 z r. 1885, jednak ze względu na trwałość wyrabiany jest w ostatnich czasach z miedzi a nie z białej blachy. Gaz obsługujący mały palnik oczyszcza się przez przepuszczanie go przez rurę napełnioną wapnem sodowem, aby miedzi ogrzewanej

prawie przez cały rok nie nadżerały siarczki tworzące się przy spalaniu gazu.

Badanie uskutecznia się w następujący sposób:

Najpierwej bada się w-o-ń materyału. Silniejszy rozwój bakteryj gnilnych daje się w zasadzie poznać już po samej woni. Przedstawia on głównie charakterystyczną chwilę do oceniania stopnia zgnilizny, rozkładu, fermentacyi. Kroplę cieczy bada się wreszcie na b-a-k-t-e-r-y-e przy silniejszem powiększeniu.

Autor uważa to badanie tylko jako badanie wstępne. Kto je regularnie przeprowadza uczy się przynajmniej odróżniać, czy mikroskopowy obraz jest takim, jaki często spostrzegać się daje przy tym rodzaju paszy, czy też przedstawia coś nowego, obcego, w oko wpadającego tj. osobliwego.

W ostatnim wypadku koniecznem będzie zrobienie czystej hodowli odnośnych bakteryi według najnowszych metod w bakteryologii stosowanych, szczególniej w tych wypadkach, gdzie przysłanie materyału (paszy) do badania spowodowanem zostało przez wystąpienie jakichkolwiek zaburzeń w zdrowiu zwierząt karmionych tym materyałem (paszą).

Takie ścisłe badanie oddać trzeba bakteryologowi z zawodu, jeżeli ten, który pierwsze doświadczenie przeprowadził, nie ma w tem dosyć wprawy i doświadczenia.

Resztę zawartości kolbki bada się na p-l-e-ś-n-i-e. Całą zawartość spłukuje się wodą na szkiełko zegarkowe i wyławia się igłą pływające gromady pleśni zbite nierzadko w kłaczki, grudki i powłoczki i rozkłada się je na szkiełku przedmiotowem w celu dal-

szego zbadania pod mikroskopem.

Mikroskopowe badanie jest koniecznem, ponieważ podobne powłoczki utworzone są przez bakteryę (coccus), która także mniej wprawny zamienić może z pleśnią (por. niżej obwarzy pleśni i bakteryj). Z znalezionych części tk. z wielkości i z liczby powłoczek pleśniowych należy wywnioskować o ilości zarodków pleśniowych tj. co do wielkości i skłonności danej paszy do pleśnienia.

Nierównie większe powinno się przywiązywać znaczenie do tego, aby za razie silnego rozwoju pleśni, ostrożne gospodarza o niebezpieczeństwach, na które z jej przyczyny wystawione są jego zwierzęta i przynajmniej należytą ostrożność przy wypasaniu danym materyałem i czujność co do możliwych z tego powodu zaburzeń w zdrowiu zwierzęcia, niż na wielką kłaść uwagę na małe ilości znalezionych pleśni.

Życzyćby należało, aby opisane metody zostały ulepszone, szczególnie w kierunku porównawczego, ilościowego oceniania znajdowanych zarodków należących do grzybków niższego rodzaju.

Autor zamierza przeprowadzić badanie hodowli na płytach z zachowaniem zawsze jednakowych stósunków ilościowych i spodziewa się, z obrazów jakie takie płyty przedstawiają wz. z policzenia kolonii wyciągnąć wnioski pewniejsze od tych, jakie otrzymał przy dotychczasowych próbach.

Wreszcie w tych razach, które na podstawie powyższej metody uważać

można za podejrzane, poleca autor porozsyłać gospodarzom karty z pytaniami w celu ich wypełnienia, z których potem dochodzić można, czy przy żywieniu paszą zawierającą grzybki wm. płesnie wynikły zaburzenia jakiegokolwiek rodzaju.

Zdaje się, że zbiór materyału statystycznego co do pożyteczności paszy zależnie od jakości, obecności lub nieobecności grzybków, będzie bardzo właściwym, aby powyższe pytania wyjaśnić i rzeczoznawcom pomódz do więcej stanowczego wydawania sądu w tej sprawie.

B. Badanie paszy w szczególności.

I. Pasza zielona i sucha.

1. Branie próbki.

Jeżeli próbka przeznaczona do rozbioru w przybliżeniu odpowiadać ma pośredniej właściwości jednej wielkiej masy albo zapasu, to całą ilość paszy należy dobrze wymięszać i potem wybrać po garści z różnych miejsc tego zapasu w ogólności z 10-20 i więcej miejsc czyli taką ilość próbek pojedyńczych. W ten sposób wzięta większa ilość paszy kraje się na sieczkarni na sieczkę, która mięsza się jak najstaranniej, zanim przystąpi się do wzięcia próbki do rozbioru; w takowym to celu wystarcza około 1 kg sieczki z suchej paszy, a 4-5 kg sieczki z paszy zielonej.

Przy dokładnym rozbiorze paszy potrzeba z odnośnej dla zwierząt odważonej paszy, przez cały czas trwania wypasania i to codziennie wm. co 2-3 dni garść (albo lepiej pewną krotną

część z całej wagi) odłożyć, od kurzu zabezpieczyć i potem całość zerżnąć na drobną sieczkę i z całej w ten sposób otrzymanej sieczki odebrać dopiero pewną część jako próbkę do rozbioru. Nie raz zaś jest o wiele korzystniej skrajaną masę rozdzielić za pomocą sit na rozmajte części i z każdej wielkości odważyć dopiero pewną krotną część.

2. Oznaczenie wody (i rozdrobnienia).

Z drobnej sieczki odważa się pewną oznaczoną ilość (zatem z suchej paszy około 1000 1500 g, z zielonej 4000-5000 g), rozściela na kratach wz. na papierze na kratach położony w cieńkich warstwach i w powietrznej suszarni przy 50°-60° C. tak długo wysusza, dopóki sieczka nie będzie kruchą i nie będzie zdatną do zmielenia w śrótownicy a wz. do proszkowania. Poczem kraty wyjmuje się z suszarni, wysuszoną paszę pozostawia się na wolnem powietrzu przez 1-2 godzin, aby przy zwykłej ciepłocie tyle jeszcze wilgoci przyjęła, wiele jej podczas mielenia z powietrza pobrać może, poczem odważa całą masę i proszkuje w śrótownicy.

Bardzo wielka liczba śrótownic jest w użyciu; ja używam od kilku lat śrótownicy, poniżej na Fig. 27 wyobrażonej, która ma tę zaletę, że płaszcz można łatwo zdejmować i stożek dokładnie oczyścić bez rozbierania młynka na pojedyńcze części.

Fig. 27. Śrótownica.

Przy a ~~wylatuje~~ wysypuje się pośrótowana masa do podstawionej blaszanki; u dolnego koła r jest urządzenie do podnoszenia i opuszczania stożka k, przez co młynek można odpowiednio nastawić.

Na stacyi młynek wprawiamy w ruch za pomocą motoru wodnego o sile 1/3 konia; dla

tego korba K jest zbyteczną a koło R połączone jest za pomocą sznura z kołem ruch nadającem przy motorze wodnym.

W wielu wypadkach nie wystarcza rozdrobnienie za pomocą śrótownicy; ziarna szczególniej muszą być jak najmielej sproszkowane, aby otrzymać dokładne wyniki np. przy oznaczaniu skrobi.

M. Märcker zbudował w tym celu odpowiedni młynek (fig. 28): A jestto żelazna szalka zrobiona z twardego żelaza albo z kutej stali; po nad jej pobruzdowanym dnem unosi się biegacz B; za pomocą transmisyi F porusza się cały system transmisyjny C do C_3 a przez to szalka A i biegacz B wprawiane są w ~~przeciwny~~ o przeciwnych kierunkach ruch wirowy. Przez dokładanie ~~ciężaru~~ ciężarków na oś D wywiera się ciśnienie na biegacza B i na płytę A odpowiednio do potrzeby — większe przy twardych materyałach. Na A nakłada się jeszcze szczelnie przystającą przykrywkę, w celu zapobieżenia rozpylaniu się ciała w powietrze; tej jednak na rysunku nie widać. Młynek poruszanym być może za pomocą motoru wodnego, parowego albo gazowego.

Fig. 28. Młynek pomysłu M. Märcker'a.

Z masy sproszkowanej odważa się w kolbki 5-10 g, wysusza przez pewien czas przy 105° C. w celu wydalenia i oznaczenia wody.

P-i-e-r-w-o-t-n-ą i-l-o-ś-ć w-o-d-y o-b-r-a-c-h-u-w-u-j-e się w następujący sposób: jeżeli przyjmiemy że:

	I. Sucha pasza	II. Zielona pasza
ważyła pierwotnie	1005·28 g	4020·55 g
że po wysuszeniu przy 50-60 °C. ważyła	921·10 „	598·68 „
wreszcie, że	7·5865 g	8·1435 g
utraciły przy 105 °C. jeszcze wody,	0·5216 „	0·4587 „
~~wody~~ zatem utraciły	6·87 %	5·63 %
z swego ciężaru, więc pozostało suchej substancyi	93·13 „	94·37 „.

Teraz można obrachować ilość wody zawartej w 921·10 g według zrównania x : 921·10 = 0·5216 : 7·5865, albo w prościejszy sposób według zestawienia $\frac{921{\cdot}10 \times 6{\cdot}87}{100} = 63{\cdot}279$ g, po odjęciu tej liczby od 921·10 g, otrzymamy ilość rzeczywiście suchej substancyi. Albo też jeżeli za punkt wyjścia przyjmiemy ostatnią ilość odsetkową suchej substancyi i obrachujemy wprost na pierwotną masę; jeżeli zatem ilość przy 50-60 °C. przesuszonej masy = 93·13 % wz. 94·37 %, to z pierwotnej

surowej paszy

pozostaje $\left(\frac{921{\cdot}10 \times 93{\cdot}13}{100} =\right)$ 857·820 g,

zielonej paszy

pozostaje $\left(\frac{598{\cdot}68 \times 94{\cdot}37}{100} =\right)$ 564·974 g,

a w odsetkach:

$\left(\frac{857{\cdot}820 \times 100}{1005{\cdot}28} =\right)$ 85·33 %

$\left(\frac{564{\cdot}974 \times 100}{4020{\cdot}55} =\right)$ 14·05 %.

3. Oznaczenie pojedyńczych części składowych:

uskutecznia się w-e-d-ł-u-g p-o-w-y-ż-e-j o-p-i-s-a-n-y-c-h m-e-t-o-d w s-u-b-s-t-a-n-c-y-i n-a

p-o-w-i-e-t-r-z-u w-y-s-u-s-z-o-n-e-j. Aby znalezione wyniki obrachować potem na pierwotną substancyę, potrzeba znalezione liczby pomnożyć po prostu według zrównania:

dla I. x : 85·33 = 1 : 93·13 (= 0·9162) zatem przez 0·9162 dla paszy surowej,

dla II. x : 14·05 = 1 : 94·37 (= 0·1489) zatem przez 0·1489 dla paszy zielonej.

Zazwyczaj jednak aby wynaleść skład suchej substancyi liczby znalezione dla substancyi na powietrzu wysuszonej przerachowuje się najpierwej na bezwodną substancyę, a potem według nich na pierwotną substancyę.

Aby skład suchej substancyi otrzymać, należy znalezione liczby pomnożyć według zrównania:

I. x : 100 = 1 : 93·13 (= 1·074) czyli przez 1·074,

II. x : 100 = 1·94·37 (= 1·059) czyli przez 1·059;

aby zaś wynaleść odsetkowy skład pierwotnej substancyi, należy liczby odsetkowe pomnożyć przez $\left(\frac{85{\cdot}33 \times 1}{100} =\right)$ 0·8533 dla I. i przez $\left(\frac{14{\cdot}05 \times 1}{100} =\right)$ 0·1405 dla II.

Jeden przykład, bliżej to objaśni:

I. Surowa sucha pasza (siano łąkowe).

	Substancya na powietrzu wysuszona %	pomnożona przez 1·074 =	sucha substancya %	pomnożona przez 0·8533 =	pierwotnej substancyi %
woda	6·87		—		14·67
surowa proteina	9·58		10·29		8·78
tłuszcz surowy	2·57		2·76		2·36
bezazotowe ciała wyciągowe	46·60		50·03		42·68
włókna drzewne	28·97		31·11		26·55
popiół	5·41		5·81		4·96

II. Pasza zielona (czerwona koniczyna przed kwitnieniem).

	Substancya na powietrzu wysuszona	pomnożona przez 1·059	=	Suchej substancyi	pomnożona przez 0·1405	=	pierwotnej substancyi
	%			%			%
woda	5·63			—			85·95
surowa proteina	18·67			19·77			2·78
surowy tłuszcz	3·87			4·09			0·57
bezazotowe ciała wyciągowe	40·76			43·26			6·07
włókno drzewne	21·55			22·82			3·21
popiół	9·52			10·08			1·42

II. Pasza kiszona, pasza prasowana, ostrużyny, krajanka. (świeże i kiszone).

Branie próbki, przygotowanie do rozbioru, oznaczenie wody i obrachowanie uskutecznia się według sposobów podanych pod N. I przy paszy surowej i zielonej.

Jeżeli pasze kiszone lub prasowane zawierają wielką ilość wody, tak że woda odcieka kroplami albo przynajmniej przechodzi przez papier, to potrzeba je przesuszać co najwyżej przy 50-60°C. i tylko na wielkich płaskich parownicach porcelanowych.

Podczas wysuszania takich paszy zulatnia się i straconą zostaje część azo-

lu w formie amoniaku i część organicznych kwasów w formie lotnych kwasów (kwasu octowego itp.). Przy podobnem więc oznaczeniu wody bardzo łatwo otrzymać można za małą ilość suchej substancyi. Przy całkiem dokładnych rozbiorach oznaczyć potrzeba łatwe połączenia azotowe i kwasy lotne w świeżej jak i w wysuszonej substancyi i różnicę w wiadomy sposób znaleziona dołączyć do suchej substancyi. Przy oznaczeniu azotu i wolnych kwasów należy koniecznie zwracać uwagę na tę okoliczność.

O. Kellner przekonał się na podstawie własnych doświadczeń, że wynajdywał kwaśne w paszy znacznie mniejsze ilości azotu wobec tego, jeżeli nie uwzględniał azotu znajdującego się w formie amoniaku. Również w paszy kiszonej, przesuszonej przy 50-60° C. zupełnie nie można wynaleść wolnych kwasów albo tylko w znacznie mniejszych ilościach w porównaniu do pierwotnej paszy. Ażeby zatem wynaleść całą ilość azotu i wolnych kwasów, potrzeba oznaczać je w pierwotnej świeżej masie a nie w przesuszonej, czyli odwrotnie jak przy rozbiorze paszy suchej.

1. Oznaczenie całej ilości azotu.

Oznaczenie całej ilości azotu przeprowadza się w następujący sposób:

a) 100 g ciężkich tłuszczu, 200 i więcej g grubszego materyału tj. paszy kiszonej lub prasowanej, siecka się o ile możności jak najdrobniej, wsypuje częściowo (jak przy nawozie str. ....) do obszernej, razem z tłuczkiem odważonej szalki, w której znajduje się już 100-200 cc kwasu siarkowego używanego przy metodzie Kjeldahl'a, masę mieszka powoli tłuczkiem i kwaszone części ostrożnie rozgniata. Nową część paszy dodaje się zaś dopiero wtenczas, gdy poprzednio dodana

jest już dostatecznie roztarta. Pasze składające się z cieńkich łodyg lub wilgotne rozpływają się skutkiem naturalnego rozgrzewania stósunkowo nawet bardzo szybko na jednostajną, mniej lub więcej zawiesistą papkę; przy rozbiorze masy składającej się z grubych łodyg jak kukurydza, łubin itp.) roztwarzanie przyspiesza się przez postawienie parownicy na ogrzanej łaźni piaskowej i ciągłe mięszanie tłuczkiem, dopóki większe kawałki nie rozpłyną się. Poczem się parownicę nakrywa, ostudza, waży i z gęstwy dokładnie przerobionej odważa się 30-50 g wprost do kolbki używanej przy metodzie Kjeldahl'a, na większej wadze, która wykazuje jeszcze ciężar 1 cg — taka dokładność jest dostateczną przy rozbiorze tak wielkiej ilości, — dolewa jeszcze 10 cc kwasu siarkowego i 1 kroplę rtęci, poczem ogrzewa początkowo nad małym płomieniem, potem silniej w miarę, jak wyparuwuje woda. W dalszym ciągu postępuje się w sposób powyżej wskazany.

Jeżeli się w ten sposób postępuje, to otrzymuje się zawsze jednakowe i zgodne wyniki co do ilości azotu, znajdującej się w tych rodzajach paszy.

Jeżeli pasza kiszona zawiera lub przypuszcza się że w niej znajdują się większe ilości kwasu azotowego, to zamiast 300 cc kwasu siarkowego do roztwarzania używa się mięszaniny składającej się z 200 cc kwasu siarkowego i z 100 cc kwasu fenolo-siarkowego (por. str. ....).

b) Albo też postępując według sposobu podanego według Kellner'a, pokrajaną paszę zwilża się roze. HCl, wysusza ją przy 50-60 °C., masę przesuszoną miele się i oznacza

azot w substancyi na powietrzu wysuszonej, w ten sposób bowiem, według O. Kellner'a, nie zulatnia się ani amoniak ani węglan amonowy. Wprawdzie przy oznaczaniu według tego sposobu otrzymuje się za wysoki wynik w skutek połączenia się HCl z masą, ta nadwyżka jednak wyrównywa się przez zulotnienie się aromatycznych ciał i lotnych kwasów. Według F. W. A. Wolf'a skrapianie kwasem solnym paszy przy suszeniu całkiem nie lub bardzo nieznacznie wpływa na ilość otrzymanego azotu.

c) albo 100-200 g drobno pokrajanej paszy wsypuje się do kolbki o szerokiej szyjce, kolbkę zatyka czopkiem kauczukowym o dwóch otworach i w jeden otwór wkłada rurkę szklanną aż do dna kolbki, w drugi zaś o tyle, aby rurka nie wystawała do wnętrza kolbki poza zatyczkę. Pierwsza rurka służy do wprowadzania, druga do odprowadzania powietrza. Kolbkę ustawia się na łaźni wodnej, ogrzewa do wrzenia i przeprowadza powietrze wolne od amoniaku a z kolbki wychodzące powietrze przepuszcza się przez roze: kwas siarkowy. Po przeprowadzeniu dostatecznej ilości powietrza dosypuje się do kwasu palonej magnezyi w nadmiarze, przekrapla i przechodzącą parę przepuszcza się przez miareczkowany kwas siarkowy. Po odmiareczkowaniu kwasu siarkowego obrachuwuje się ilość azotu zawartego w amoniaku, która dodana do ilości azotu wynalezionego w substancyi na powietrzu wysuszonej, podaje całą ilość azotu zawartego w paszy. W tym wypadku ilość azotu znalezioną w substancyi na powietrzu wysuszonej obrachować potrzeba na świeżą naturalną substancyę i dopiero potem dodać do niej ilość azotu zawartego w świeżej substancyi pod postacią amoniaku.

2. Oznaczenie wolnych kwasów.

100-200 g najdokładniej rozdrobnionej, dobrze wymieszanej pasty, wsypuje się do 1-2 L kolby, naczynie po znak wodą napełnia, wśród częstego kołowania wytrawia bez ogrzewania przez kilka godzin. Potem Cieczą przesącza a 100-200 cc przesączu miareczkuje KOH, przyczem fenolftaleiny używa się jako wskaźnika. Znaleziona ilość kwasu obrachowuje się na kwas octowy albo mlekowy, stósownie do tego, który z tych kwasów znajduje się w większej ilości.

W celu przekonania się nad o naturze kwasów przekrapla się 200 cc przesączu do odbieralnika — najlepiej przez wprowadzenie rury wodnej — aż do połowy, przekrop miareczkuje w podobny sposób Fugiem potasowym i kwas ten obrachowuje na wolny kwas octowy.

100 cc pozostałe w kolbce rozcieńcza się 150 cc wody, przekrapla jak powyżej z małą ilością kwasu siarkowego, przekrop znowu miareczkuje, aby wynaleść ilość potrzebnego lotnego kwasu (octowego).

1 cc normalnego alkali = 0·06 g kwasu octowego = 0·09 g kwasu mlekowego.

3. Oznaczenie tłuszczu.

Wyciąg eterowy otrzymany z wysuszonej masy zawiera zawsze mniejsze lub większe ilości wolnych kwasów oxygenowych wz. aromatycznych ciał. Ażeby je z tłuszczu w przybliżeniu oddalić, kłóci się wyciąg eterowy kilka razy z gorącą wodą, przesącza, i pozostały na powietrzu wysuszony tłuszcz rozpuszcza się znowu w wyskokim bezwodnym i eterze, eter podparowywa a pozostałość waży po dostatecznem wysuszeniu przy 90-100° C.

III. Wywary, wytłoczyny ziemniaczane, melasa, wyciski (słodziny), wytłoczyny z winogron itd.

Przy braniu ~~próbk~~ p-r-ó-b-k-i z materyałów tego rodzaju potrzeba pamiętać, że treść kadzi wz. naczyń należy przedtem starannie wymięszać i próbkę ~~wysłać natychmiast~~ szczególniej w lecie wysłać natychmiast ~~z względu~~ z tego względu, że ciała takie ulegają szybko rozkładowi.

1. Oznaczenie wody.

~~Tylko~~ Słodziny i wytłoczyny wysusza się ~~[illegible]~~ w cieńkich warstwach na płaskich parownicach ~~[illegible]~~ przy 50-60° C. i potem dopiero badać jak zieloną paszę (Nr I). Do wysuszania odważa się zazwyczaj od 1-1·5 kg świeżych słodzin. Rozmaite gatunki wywarów należy wysuszać w inny sposób, ponieważ przy wysuszaniu ~~na parownicach porcelanowych [illegible]~~ przylegają do ~~[illegible]~~ parownic porcelanowych tak silnie, że wysuszoną masę ~~[illegible]~~ dopiero ~~[illegible]~~ można za pomocą mechanicznych środków od ścian oddzielić.

Ilość wody zawartej w paszach tego rodzaju oznacza się zatem w ten sposób, że 50-100 g dobrze skłóconej wz. dobrze wymięszanej masy odważa się na parowniczkę porcelanową posypaną wyżarzonym i wymytym piaskiem, parowniczkę nakrywa szkłem zegarowem albo płytą szklanną i zawartość jej wysusza początkowo na łaźni wodnej a potem

dopiero w suszarni ~~przy 105-110°C.~~ aż do stałego ciężaru przy 105-110°C.

Z cieczy, które zawierają cukier lub z masy ulepkowatej odważa się tylko 5-10 g na szalkę posypaną piaskiem, ciało badane rozcieńcza małą ilością wody, miesza dokładnie i wysusza w pierwszej chwili na łaźni wodnej a potem w suszarni.

W celu najdokładniejszego oznaczenia ilości wody odpowiednią próbkę wysusza się w próżni przy 100°C.

Po wysuszeniu miele się słodziny w sposób podany przy paszy zielonej (No I.) i masę wysuszoną na powietrzu rozbiera się jak pod A.

Jeżeliby jednak było możebnem pasze tego rodzaju wymięszać dokładnie bez poprzedniego wysuszania tak, że 10-50 g przedstawiałoby dobrą próbkę przeciętną, to do dalszego rozbioru używać można wprost świeżej naturalnej masy a mianowie np.

2. do oznaczenia azotu.

10-20 g wz. taką ilość substancyi, jaka odpowiada 1-2 g suchego ciała miesza się wprost z kwasem siarkowym i spala według metody Kjeldahl'a. Albo też odpowiednią ilość substancyi podparowywa się z gipsem na szalkach Hofmeister'a na łaźni wodnej, po wysuszeniu rozgniata i uciera wraz z szalkami, wsypuje do kolby i spala według metody Kjeldahl'a. Jeżeli pierwotną substancyę miesza się wprost z kwasem siarkowym, to kolbę ogrzewa się nad małym płomieniem aż do

wyparowania wody, bo w ten tylko sposób unika się wypryskiwania cieczy.

Pojedyncze połączenia azotowe rozdziela się według A. str. ....

3. Oznaczenie tłuszczu.

30-70 g świeżej substancyi, odpowiadające 5-10 g ~~wysuszonego~~ suchego ciała podparowywa się, ~~na szalkach Hofmeister'a z wyżarzonym piaskiem i z małą ilością gipsu na łaźni wodnej~~, w podobny sposób jak mleko, z wyżarzonym piaskiem i z małą ilością gipsu na szalkach Hofmeister'a na łaźni wodnej, potem przesusza przez kilka godzin w suszarni przy 95-100° C., m-a-j-d-o-k-ł-a-d-n-i-e-j rozciera i w wiadomy sposób wytrawia eterem.

4. Wolne kwasy

oznacza się jak w paszy kiszonej: str. .....

W nowszych czasach do zacieru dodają piwowarzy kwasu siarkowego a to w celu przyspieszenia i wzmocnienia fermentacyi a mianowicie na każde 50 kg śrutu jęczmiennego około 90-120 cc kwasu siarkowego 66° Bé. Takie wywary zawierają więc wolny kwas siarkowy, o ile ten nie został poprzednio zobojętniony za pomocą kredy (szlamowanej); na 50 kg śrótu rachuje się zatem od 120-180 ~~g~~ g wolnego kwasu siarkowego (SO_3).

W celu wykrycia wolnego kwasu siarkowego, który w ten sposób szkodliwie działa, że odciąga alkalia z krwi, nie zawsze można postępować według sposobów podanych przy „occie". W tym celu więc najodpowiedniej jest zrobić zupełny

rozbiór popiołu (oznaczyć poszczególne zasady i kwasy mineralne) i ~~[illegible]~~ przez obrachowanie soli przekonać się, jak wiele pozostaje wolnego, niepołączonego kwasu siarkowego (mineralnego). Można też kwas siarkowy wprost strącić w odważonej przesączonej, dokładnie wymytej i HCl zakwaszonej ilości wywarów za pomocą chlorku bazowego, podczas gdy w celu oznaczenia kwasu fosforowego pewną część przesączu powyższego podparowywa się z węglanem sodowym albo z małą ilością wodnika potasowego i saletry, pozostałość spopiela i w popiele oznacza kwas fosforowy.

5. Cukier i Dekstrynę

oznacza się w razie potrzeby w odpowiedniej ilości ciała badanego (w danym razie podparowanego) według str. ....

6. Włókna drzewne

oznacza się w 15—40 g wywarów lub wytłoczyn, odp. 2—3 g suchej subst., wprost według str. .... a.

7. Popiół.

25—50 g substancyi wysuszа się w szalce platynowej w pierwszej chwili na łaźni wodnej a w dalszym ciągu w wiadomy już sposób.

~~Odpadki~~

Odpadki pozostające przy fabrykacyi skrobi zawierają po większej części bardzo małe ilości ciał mineralnych (szczególniej potasu i kwasu fosforowego).

8. Wyskok.

Jeżeli zachodzi potrzeba oznaczać wyskok, którego zresztą tylko ślady znajdują się w wywarach, to 3 l wywarów ~~daje się do~~ w obszernej retorcie szklannej ~~retorty~~ wstawia się do łaźni wodnej i przez rurkę sięgającą aż do dna retorty przeprowadza się parę wodną tak długo, dopóki ~~do odbieralnika~~ 300 cc ~~pr~~ cieczy nie przejdzie do odbieralnika; poczem oznacza się c. g. przekropu zapomocą alkoholometru i ilość bezw. wyskoku obrachunkuje ~~się~~ według odpowiedniej tablicy; każdy stopień alkoholometru odpowiada w przekropie 1/10 obj. % wyskoku zawartego w wywarach.

W celu jakościowego wykrycia wyskoku dodaje się do przekropu kilka kropel nasyconego roztworu jodu w jodku potasowym (1 cz. jodku potasowego w 5-6 cz. wody), potem rozc. ługu potasowego aż do zniknięcia cisawej barwy jodu, naczynie wraz z cieczą wstawia na krótki czas do wrzącej wody i potem ostudza; w razie obecności wyskoku tworzy się żółty krystaliczny osad jodoformu.

9. Glyceryna.

Według badań H. Törring'a wywary z okowity zawierają w naturalnym stanie 0·155 – 0·300% glyceryny czyli 2·5 – 3·9% w suchej substancyi.

W celu ilościowego oznaczenia podparowywa się 30 cz przesączu z wywarów na parownicy na łaźni wodnej aż do 5 cz, potem na parownicę wsypuje 15 g palonego gipsu i twardniejącą masę rozciera na proszek; ~~po~~ poczem

w lewarkowym wytrawiaczu tuguje się proszek bezwodnym wyskokiem. W ten sposób otrzymany rozczyn wyskokowy podpasowywa się z 10-20 cc wody aż do zupełnego wydalenia wyskoku, pozostałą ciecz wodnistą zawierającą w sobie glycerynę wlewa się do retorty na 100 cc, ustawia ją na blaszanej łaźni powietrznej, opatrzonej w ciepłomierz, retortę łączy szczelnie z chłodnicą Liebig'a z jednej strony, z drugiej zaś z mocną kolbą zatkaną szczelnie podwójnie przedziurawionym korkiem; przez jeden otwór korka wprowadza się koniec chłodnicy aż do środka kolby, drugi zaś otwór łączy się z pompką powietrzną zapomocą rurki szklannej, którą łączy się z manometrem rtęciowym. Za pomocą pompki powietrznej rozrzedza się powietrze znajdujące się w przyrządzie aż do prężności pary wodnej.

Łaźnię powietrzną ogrzewa się początkowo na 150-170°C. aż cała woda do odbieralnika przejdzie, poczem otwiera się pompkę powietrzną, rozrzedza powietrze i ciecz przekrapla przy ciepłocie 190-210°C.; aby zaś resztę glycerynę z rur oddalić wz. zebrać, wlewa się do zupełnie ostudzonej retorty 3-4 cc wody i przekrapla na łaźni powietrznej przy 150-170°C. bez równoczesnego wypompowywania powietrza.

~~W przekropie wynoszącym 10-15 cc, który nie powinien zawierać więcej nad 0·2 g glycerynę, z rozczynu zawierającego 0·5-1% skrobi~~

W 10-15 cc przekropu, który nie powinien zawierać więcej nad 0·2 g glycerynę, (z otrzymanego rozczynu zawierającego 0·5-1% skrobi, — w razie większej lub mniejszej ilości glycerynę przekrop należy odpowiednio rozcieńczyć lub podpasować —

oznacza się glycerynę według Törring'a w ten sposób, że przekrop ~~[illegible]~~ ~~przez dłuższy przeciąg czasu — wśród się od czasu do d~~ co pewien czas sztucznie oziębiany kłóci się przez dłuższy czas z 5 cc chlorku benzylu i z 35 cc 10% NaOH, dopóki nie stwardnieje będźwinian glycerylu. Masę stężałą zbiera się zapomocą alkalicznej cieczy na odważony sączek, osad wymywa wodą, suszy przez 2–3 godzin przy 100° C. i potem odważa; 0·385 g będźwinianu glycerylu odpowiada 0·1 g glycerynę.

IV. Rośliny korzeniowe, ziemniaki i buraki.

1. Branie próbki.

Aby z bulw albo z buraków nagromadzonych w wielkiej ilości na jednem miejscu otrzymać dobrą próbkę przeciętną wybiera się po ~~zdrowe~~ ~~mniej więcej zdrowe~~ kilka największych, średnich i najmniejszych, mniej więcej zdrowych sztuk i to z ~~mniejszego gatun~~ gatunku mniejszych roślin korzeniowych ogółem 20–30 sztuk, z większych roślin ogółem 9–12 sztuk; wybrane próbne egzemplarze oddziela się od główek, włókien korzeniowych, opłukuje wodą od przylegających cząstek ziemi, obciera z wody ściereczką i pozostawia przez kilka godzin na powietrzu.

Poczem odważa się ~~pojedyncze egzemplarze~~ każdą sztukę z osobna, aby poznać przeciętny ich ciężar; jeżeli należy ~~[illegible]~~ zbadać osobno wielkie, średnie i małe sztuki, to przedewszystkiem należy je osobno odważyć.

2. Oznaczenie wody.

Najstaranniej oczyszczone bulwy albo buraki kraje się na bardzo cieńkie krążki, nawleka je na odważone druty mosiężne albo nitki, odważa, zawiesza w suszarni i tak długo suszy przy 50-60° C., dopóki skrawki nie będą o tyle wysuszone, aby je łatwo można zemleć na młynku.

Do rozbioru odważa się około 750-1500 g. Aby zaś rozebrać jak największą ilość próbnych sztuk, przecina się na pół tak duże jakoteż i małe egzemplarze i tylko pół z każdego egzemplarza kraje na cieńkie płatki.

Będzie to jednak zawsze za wielka ilość, jeżeli buraki były dosyć wielkie. Wszystkie więc egzemplarze próbne przecina się jeszcze na kryż i ćwiartki albo całe albo też w pewnej części kraje na cieńkie talarki. 5-10 g przesuszonej i sproszkowanej subst. wysusza się ~~przy 105-110° C.~~ aż do stałego ciężaru przy 105-110° C. a ilość pierwotnej wody obrachuje się jak przy paszy zielonej (Nr I.): str. .....

Ilość wody wz. suchej substancyi oznaczyć można według okoliczności w ten sposób, że 100-200 g ~~gęstej~~ papki otrzymanej przez utarcie badanych sztuk na tarle wysusza się na płaskich porcelanowych parownicach najpierwej na łaźni wodnej, potem przez dłuższy czas w suszarni aż do stałego ciężaru przy 105-110° C. Najdokładniejszem jest jednak wysuszanie w próżni przy 100° C.

3. Inne składniki

oznacza się według ~~pod~~ metod podanych pod A w substancyi na powietrzu wysuszonej.

Do przysposobienia w-o-d-n-e-g-o w-y-c-i-g-g-u używa się ~~przegotowanej, zimnej wody~~ odpowiedniej ilości subst. na powietrzu wysuszonej, albo dobrze roztartej i dokładnie wymięszanej papki i tługuje się ją dwa razy ~~zimną przegotowaną~~, zimną ~~wodą~~ poprzednio przegotowaną wodą.

Jeżeli potrzeba oznaczać tylko ~~w~~ c-u-k-i-e-r g-r-o-n-o-w-y albo t-r-z-c-i-n-o-w-y, to w tym celu 2-3 g na powietrzu wysuszonej substancyi wytrawia się dwukrotnie 80-85% wyskokiem, otrzymane wyciągi podparowywa do pewnej oznaczonej objętości a do oznaczenia pojedynczych rodzajów cukru odmierza się krotne części tej cieczy i postępuje dalej według str. ... — ....

Oznaczenie cukru w b-u-r-a-k-a-c-h c-u-k-z-o-w-y-c-h podaję poniżej.

Przy oznaczaniu skrobi (np. w marchwi) rozrabia się 3-4 g suchej substancyi albo odp. ilość ~~gęsta~~ papki z wodą i ~~mięszaninę~~ często mięsza przez godzinę. Poczem (zlewa się ciecz ostrożnie) z nad osadu na sączek z gęstej bibuły a nakoniec spłukuje i części nierozpuszczalne i osad dobrze zimną wodą wymywa przy pomocy pompki powietrznej, sączek zaś rozkłada na płycie szklannej i części nierozpuszczalne spłukuje dokładnie do kolbki na ~~[illegible]~~ 200 cc, ciecz rozcieńcza do 200 cc i w niej oznacza skrobię według metody podanej na str. ....

Oznaczenie ~~popiołu~~ p-o-p-i-o-ł-u w burakach zawiera,

jących cukier albo w podobnych cieczach jest bardzo ~~trudne z względu~~ uciążliwe z względu na trudne spalanie się w nich zawartego węgla; chcąc otrzymać popiół bez węgla potrzeba uciec się do środków pomocniczych podanych pod a na str. .....

4. Ciężar gatunkowy.

C.g. oznacza się w podobny sposób jak przy ziemniakach (por. wyrób wyskoku).

Z c.g. buraków, podobnie jak i ziemniaków oceniano dawniej ilość suchej substancyi; sposób ten jednak daje się zastosować tylko przy ziemniakach.

~~W celu badania ziemniaków i buraków cukrowych~~

Do badania z-i-e-m-n-i-a-k-ó-w i b-u-r-a-k-ó-w c-u-k-r-o-w-y-c-h w celach technicznych istnieje jeszcze cały szereg osobnych ~~osobnych~~ przepisów, które szczegółowo podam przy otrzymywaniu cukru i wyskoku.

V. Nasiona olejne.

Nasion olejnych nie można mleć na śrótownicy, ponieważ zawierają ~~zanadto~~ zanadto wielką ilość oleju wz. tłuszczu; należy je więc jaknajdrobniej o ile możności utłuc lub rozetrzeć w moździerzu, co zresztą dosyć łatwo się udaje, gdyż nasiona są dosyć podatne. Badanie tej tłustej masy uskutecznia się według sposobów podanych pod A na str.

.... – .... Prócz tego potrzeba pamiętać, że:

1. przy **oznaczaniu tłuszczu** wsypuje się utłuczoną masę (np. 5g) do tutki papierowej, patron sam przez się suszy na parowniczy porcelanowej przez 1-2 godzin przy 90-100°C. i, jeżeli tłuszcz przeszedł aż na parowniczkę spłukuje się go eterem do wytrawiacza lewarkowego wz. do kolbki i tutkę wytrawia eterem przez 3-4 godzin. Po upływie tego czasu tutkę wyjmuje się z wytrawiacza, ciało badane wysypuje się do moździerza, rozciera jeszcze raz i po wsypaniu ponownem do tej samej tutki wytrawia jeszcze po raz drugi przez 2-3 godzin.

Stósownie do okoliczności rozgniecioną i roztartą masę (5g) można dokładnie wymięszać w moździerzu z wyżarzonym piaskiem (20g), mięszaninę wsypać do tutki i potem wytrawiać, przyczem moździerz i szalkę potrzeba dwa razy spłukać eterem i eter wlać do wytrawiacza.

Do oznaczenia ilości tłuszczu w technicznych celach używa się osobnego przyrządu tz. „o-l-e-o-m-e-t-r-u": najwięcej rozpowszechnionym jest przyrząd systemu Vohl'a. Sam wytrawiacz jest całkiem podobny do wytrawiacza Soxhlet'a a do wytrawiania używa się k-a-n-a-d-o-l-u, produktu otrzymywanego podczas przekraplania oleju skalnego przy 37-50°C., tłuszczu zaś uzyskanego zapomocą kanadolu nie odważa się samego przez się, lecz oznacza się c.g. wyciągu kanadolowego i według niego ocenia ilość oleju wz. tłuszczu w podobny sposób jak przy oznaczaniu tłuszczu w

mleku według metody Soxhlet'a. Vohl obrachował w tym celu szczegółowe tablice dla oleju rzepakowego, lnianego, konopnego, makowego itd., z których ~~łatwo~~ wprost odczytać można ilość tłuszczu odpowiadającego odnośnemu cier. gatunkowemu.

2. Zjełczałość tłuszczu (wolne kwasy tłuszczowe); ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ por. przy paszy pod b str. ..... Jeżeli w olejach oznacza się wolne kwasy tłuszczowe, to ciecz do wytrawiania użyta musi zupełnie obojętnie oddziaływać. W tym celu należy ~~[illegible]~~ albo eter pierwej zobojętnić, albo też do wytrawiania używać oczyszczonego eteru naftowego, którego zresztą bardzo łatwo nabyć można w czystym stanie.

3. W celu oznaczenia włókien drzewnych, skrobi i ciał rozpuszczalnych w wodzie należy nasiona roztarte wytrawiać początkowo gorącym wyskokiem i eterem i potem ~~je dopiero badać na wskazane~~ je dopiero dalej rozbierać, przyczem z masy w ten sposób odtłuszczonej odważyć potrzeba podwójną lub tylko o 1/3 cz. większą ilość a nawet tylko taką samą, jakiej się używa do innych oznaczeń.

4. Oznaczenie olejku gorczycznego w nasionach roślin krzyżowych (Cruciferae).

Do oznaczenia ilości ~~[illegible]~~ olejku gorczycznego w nasionach roślin krzyżowych poleca O. Förster następujący sposób:

25 g sproszkowanej substancyi zarabia się w kolbce z wodą na

gęstwę i po upływie pół godziny wprowadza do kolbki parę wodną; kolbkę łączy się zapomocą chłodnicy z odbieralnikiem na 250 cc, w którym znajduje się 50 cc. wyskoku nasyconego amoniakiem, przyczem szyjka chłodnicy powinna [redacted] się zanurzać tylko na kilka mm w cieczy znajdującej się w odbieralniku. Skoro tyle [redacted] wody się przekropli, że [redacted] ilość cieczy w odbieralniku wynosi 200 cc, to odbieralnik, zawierający utworzoną tiosinaminę, odstawia się w spokojne miejsce na 12 godzin; po upływie tego czasu ogrzewa się ciecz w kubku szklannym aż do wrzenia i dodaje [redacted] tlenku rtęciowego (przysposobionego według przepisu poniżej podanego) w większej ilości, niż potrzeba do połączenia siarki, poczem gotuje wśród mięszania jeszcze przez kilka minut. Po zupełnem ostygnięciu cieczy dodaje się sinku potasowego w dostatecznej ilości do rozpuszczenia tlenku rtęciowego i tlenku amono-rtęciowego, utworzonego pod wpływem amoniaku i mięsza przez pewien czas w celu [redacted] uwolnienia siarczku rtęciowego od innych osadów. Ciężar na sączku zebranego, wodą gorącą wymytego, po wysuszeniu odważonego osadu [redacted] czyli siarczku rtęciowego pomnożony przez 0·4266 podaje ciężar rozłożonego olejku gorczycznego.

Tlenek rtęciowy przysposabia się zawsze przed każdem doświadczeniem w ten sposób, że 25 cc 4% roztworu chlorku rtęciowego strąca się nadmiarem ługu potasowego i ciecz ogrzewa do wrzenia; do doświadczenia [redacted] powyższego, używa się go wraz [redacted] z cieczą, w której był strącony.

Co do dalszego badania olejku gorczycznego por. p. d. p. t. Dr. J. Kö„nig's: Chemie d. menschl. Nahrungs= u. Genussmittel." Tom II, 3 wyd.

VI. Ziarna i mąka ze zbóż i z roślin strączkowych.

~~Ziarna zbożowe~~

Zboże i nasiona roślin ~~roślin~~ strączkowych można w celu ~~[illegible]~~ zwykłego rozbioru bardzo łatwo rozdrabniać i zemleć drobno na śrótownicy. Jeżeli ~~je~~ potrzeba je przesuszyć, to postępuje się według B: str. .... .

Oznaczenie części składowych przeprowadza się według metod podanych pod A: str. ... — .... .

Skrobię oznacza się w 3 g (według str. .... sproszkowanej) substancyi a rozbiór przeprowadza się według str. .... ; przyczem potrzeba uwzględnić i przy obrachowaniu odejmować wodniki węgla (cukier, dekstrynę) rozpuszczalne w wodzie i w cukier przeprowadzone.

Wyciąg wodny przysposobiony ze zbóż i z różnych rodzajów mąki przesącza się zazwyczaj bardzo powoli; jednak przesączanie przyspieszyć można za pomocą znanych środków (pompki, sączka filcowego). Najlepsze usługi oddaje jednak praska Real'a; jeżeli zaś rozchodzi się jedynie o oznaczenie cukru i dekstryny w wyciągu wodnym, to można substancyę skłócić z wodą, rozcieńczyć po znak, pewną oznaczoną część cieczy zapomocą ~~pipy~~ pipety odmierzyć, strącić ciecz octanem ołowiowym ~~wraz z kilku kroplami~~ (do którego dodaje się kilka kropel) rozczynu kwasu garbnikowego i roztworu

kleju stolarskiego i ciecz przesączyć po pewnej chwili.

~~Prócz tego przytoczę~~

~~Prócz tego, co powyżej~~

Prócz tego, co powyżej powiedziałem, ~~[illegible]~~, ~~gi~~ przytoczę jeszcze kilka metod a mianowicie:

1. Oznaczenie zdatności mąki do pieczenia (wz. jakości pszenicy i żyta).

Zdatność mąki do wypiekania się ma zależeć od ~~ilości~~ mniejszej lub większej ilości w niej zawartego glutenu. Istnieje cały szereg metod polegających na tem, aby gluten odosobnić z mąki przez wymycie i ~~odosobnić~~ oznaczyć ilość i jakość jego. Na tej zasadzie polega a-l-e-ü-r-o-m-e-t-r Boland'a i ~~[illegible]~~ f-a-r-i-n-o-m-e-t-r K. W. Kunitz'a.

Według metody Boland'a zarabia się 30 g mąki z 15 g wody ~~na ciasto~~ a urobione ciasto pozostawia się przez 1-3 godzin w spokoju i potem albo na płótnie albo na sicie włósianem wymywa się je pod strumieniem wody wśród ~~[illegible]~~ nieustannego ugniatania, a w ten sposób otrzymany gluten waży ~~[illegible]~~ w stanie świeżym, poczem bada (w ilości 7 g) w aleurometrze co do rozciągliwości i lepkości. Künitz używa albo glutenu w podobny sposób wymytego albo też wprost samego ciasta z mąki.

Oser ~~przygotuje~~ wyrabia ciasto z mąki i bada stopień tęgości jego przez proste ugniatanie palcami: im twardszem jest ciasto

w tym wypadku, tem lepszą jest badana mąka.

Międzynarodowe jury wiedeńskiej wystawy światowej oparło swój sąd co do tego na oznaczeniu ilości wody, jakiej potrzeba do uwarzenia ciasta: im więcej wody potrzebuje mąka, aby ją na ciasto zarobić, tem więcej zawiera glutenu.

Robin mięsza 24 g mąki z 186·5 cc rozc. kwasu octowego i bada c.g. wyjaśnionego roztworu: im wyższy c.g. roztwór posiada, tem większą ilość glutenu mąka zawiera i tem lepszą jest mąka badana.

Halenke i Mösslinger nie mogli podać mimo kilkotygodniowych obserwacyj żadnej uniwersalnej proporcyi pomiędzy zdolnością mąki do wyrośnięcia się a ilością w niej zawartego glutenu; przypuszczają jednak, że znaleźli sposób do oceniania jakości mąki (i w tym celu polecają następującą metodę) a mianowicie:

2 g mąki rozcierają się dokładnie na szalce porcelanowej z 100 cc wody, mięszaninę przenoszą do kolbki na 250 cc, ogrzewają na łaźni wodnej przez 1/2–2 godzin przy 60–70° C. i potem przez krótki czas przy 100° C. Po ochłodzeniu mięszaninę rozcieńczają (po wody) znak, przesączają i w przesączu oznaczają cukier (obrachowany na maltozę) w wiadomy sposób; w ten sposób znaleźli następujące ilości maltozy:

	w przesączu:	w cieście:
w dobrej mące	10–20 %	10–15 %,
w złej mące	40–50 %	30–50 %.

R. Kayser nie może przyznać, aby te wyniki były rozstrzygającemi, albowiem podług powyższej metody znajdował zawsze większe ilości maltozy w dobrej aniżeli w złej mące.

Fr. Günther przy doświadczeniach według metody H. i M. uwzględniał nietylko pierwotną ilość maltozy, lecz także i wolny kwas mlekowy. W celu oznaczenia ilości tego kwasu miesza się najdokładniej w moździerzyku 10 g mąki z równą ilością czystego piasku, mieszaninę wsypuje do lutki papierowej i wytrawia ~~[illegible]~~ bezw. wyskokiem przez 12 godzin w wytrawiaczu Soxhlet'a; otrzymany roztwór rozcieńcza się wodą do 100 cc i w jednej połowie tej cieczy po wydaleniu z niej wyskoku oznacza ilość cukru (obr. na maltozę) według metody Allihn-Soxhlet'a, w ~~drugiej~~ pozostałości zaś wolny kwas; (jako kwas mlekowy), ~~[illegible]~~ w tym celu dolewa się do tej cieczy nastoju lakmusowego, gotuje ją tak długo, dopóki się już więcej jej barwa nie zmienia i potem miareczkuje w zwykły sposób. Günther doszedł w ten sposób do następujących wyników:

	normalnie			żyto wymyte (nie zdatne do pieczenia)			normalna mąka pszenna		
	min. %	max. %	med. %	min. %	max. %	med. %	min. %	max. %	med. %
Kwasu mlekowego . . .	0·023	0·045	0·036	0·059	0·112	—	0·004	0·023	0·011
Maltozy pierwotnej . . .	0·176	0·318	0·210	0·512	1·09	—	0·035	0·106	0·053
Maltozy utworzonej . . .	32·6	47·7	—	48·2	51·3	—	11·9	34·0	—

Według powyższego zestawienia mąka do pieczenia niezdatna z wymytego żyta wykazuje bezwątpienia więcej kwasu mlekowego i więcej maltozy tak pierwotnej jakoteż utworzonej przez zakwaszenie wz. przez Diastazę; różnice te są jednak tak małe, że na nich nie można oprzeć żadnej metody do rozróżniania mąki co do jej zdatności lub też niezdatności do pieczenia.

W miejsce tych wszystkich metod poleca zatem M. Märcker aby ~~wypiekać~~ robić próbne wypiekanie ~~według praktycznych reguł cechowych~~ w rzeczywistym piecu piekarskim według praktycznych reguł „cechowych", podczas gdy U. Kreusler robi to samo tylko na małą skalę.

25·5 g mąki przeznaczonej do badania,

15·5 „ wody,

0·6 „ dobrych drożdży prasowanych i

0·3 „ soli odważa się dokładnie, sól i drożdże rozmąca się starannie w przepisanej ilości wody i miesza ~~w odpowiedniej szalce z mąką~~ starannie z mąką ~~na~~ odpowiedniej szalce. ~~W pierwszej chwili do zarabiania~~ Do zarabiania używa się w pierwszej chwili szpatułki, potem dla dokładności palcami ugniata a ~~przyczepione do~~ cząstki ~~[illegible]~~ ciasta przyczepione do rąk ściera się ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ pewną częścią mąki umyślnie w tym celu pozostawionej.

Gotowe ciasto wkłada się do foremki mosiężnej, składającej się

z rurki wysokiej i szerokiej na 60 mm, płasko oszlufowanej po obu brzegach i z dwóch ~~[illegible]~~ kółek cokolwiek większych, z których jedno służy za dno, drugie za przykrywkę. Ciasto ugniata się tłuczkiem nie zbyt silnie, w nie nakrytej foremce wstawia na dwie godziny do suszarni ogrzanej do 30°C., aby dobrze wyrosło, potem foremkę nakrywa, silnie drutem ściąga i wypieka przez 20 minut na łaźni olejnej przy 250°C. Po upływie tego czasu foremkę się wyjmuje, szybko ostudza, pieczywo z formy wyjmuje i objętość jego oznacza w następujący sposób:

walcowate naczynie szklanne o płasko oszlufowanym brzegu i tak wielkie, że po włożeniu tego próbnego pieczywa pozostaje jeszcze naokoło wolnego miejsca na 8-10 mm, napełnia się z cubem szklannemi perłami, gładkim pręcikiem zgarnia zbytnią ilość pereł a w naczyniu walcowatem znajdujące się perły wsypuje do cylindra podziałką opatrzonego i cylindrem wstrząsa kilka razy, aby perły ~~[illegible]~~ wypełniły szczelnie wszystkie próżne miejsca.

Po kilkakrotnem wymierzeniu objętości walcowatego naczynia wsypuje się na dno jego warstwę perełek na 1 cm wysoką, na perełki wkłada ~~[illegible]~~ pieczywo i pozostałą przestrzeń wypełnia się perłami, naczyniem lekko wstrząsa, zbytnią ilość pereł zgarnia, a pozostałe perły wsypuje napowrót do kalibrowanego cylindra i obrachowuje

objętość pieczywa z różnicy objętości perełek.

Ujemną stroną tego sposobu jest to, że przy ~~tem~~ nim (nie uwzględnia się różnej zdolności rozmaitych rodzajów mąki do pobierania wody, ~~[illegible]~~, jakiej rozmaite gatunki mąki potrzebują do utworzenia ciasta, ~~[illegible]~~ podług czego (właśnie młynarz i piekarz ~~[illegible]~~ oceniają dobroć mąki.

2. Wykrycie naoliwienia pszenicy.

~~[illegible]~~

Poślednia pszenica przybiera na wadze po naoliwieniu; na 1000 kg używa się ½ – 1 kg oleju (cała czynność polega na tem, że szufle zanurza się w oleju i naoliwionemi szuflami ~~[illegible]~~ miesza się pszenicę); po naoliwieniu pojedyncze ziarnka układają się ~~[illegible]~~ się szczelniej na sobie, przez to więcej ziarn wchodzi do jednego hektolitra i jeżeli np. 1 hektoliter zamiast 75 kg waży 78 kg, to jest cenionym stosunkowo wyżej.

Naoliwienie pszenicy można w rzadkich wypadkach a przynajmniej nie zawsze z całą pewnością udowodnić.

Na tut. stacyi zrobiliśmy następującą próbę, że 1 kg pszenicy naoliwionej i 1 kg pszenicy czystej wytrawialiśmy na zimno 700 cc eteru przez ~~[illegible]~~ dwie godziny a ~~za drugim razem~~ potem jeszcze powtórnie (500 cc eteru przez przeciąg jednej godziny). Po przesączeniu i wyparowaniu eteru odważyliśmy tłustą pozostałość; czysta pszenica ~~[illegible]~~ pozostawiła 0·90 – 1·02% ~~[illegible]~~, naoliwiona zaś

0·99 – 1·17% tłuszczu, zatem tylko nieznacznie więcej, czego zresztą można się było spodziewać, w obec tego, że do naoliwienia pszenicy używa się ~~tak~~ bardzo mało tłuszczu.

Zakwestyonowaną pszenicę ~~[illegible]~~ sustrząsa się według Kimly'ego z b-r-o-z-e-m s-p-r-o-s-z-k-o-w-a-n-y-m, ~~[illegible]~~ wysypuje ją potem na suchy papier i wyciera lekko drugim papierem. ~~[illegible]~~. Jeżeli pszenica była naoliwiona, to skutkiem tego ~~w tym wypadku~~ powleka się jednostajnie bronzem, z pszenicy zaś ~~[illegible]~~ nie napuszczanej olejem ~~[illegible]~~ można bardzo łatwo bronz zetrzeć, z wyjątkiem ~~prócz~~ dwóch miejsc tj. rowka i brody tj. puszku.

Proszek ~~[illegible]~~ k-u-r-k-u-m-o-w-y zachowuje się podobnie, różnice występują nawet jeszcze dobitniej.

Inny sposób wykrycia polega na tem, że bezwzględnie z wszelkiego tłuszczu wymyty kubek szklanny napełnia się wodą i na jej powierzchnię ~~[illegible]~~ wpuszcza kawałeczek kamfory: cząstki kamfory poruszają się ~~[illegible]~~ dobrowolnie bardzo żywo i ruch ten trwa mimo dodania czystej pszenicy do kubka, a ustaje zaś natychmiast w obecności naoliwionej pszenicy.

Sposoby badania pszenicy za pomocą proszku bronzowego i kurkumowego są w ogóle pewniejsze od sposobu ostatniego, jednak nie o tyle pewne, aby zapomocą ich rozróżnić z wszelką d-o-k-ł-a-d-n-o-ś-c-i-ą pszenicę naoliwioną od pszenicy czystej. W każdym razie

unika się błędu, jeżeli ~~[illegible]~~ się równocześnie przedsiębierze porównawcze badania tak z czystą jakoteż i z naoliwioną pszenicą.

3. Oznaczenie ilości alkaloidu w Tubinie tj. ciała trującego w nim zawartego.

Ziarna Tubinu zawierać mogą od 0·1 aż do 1·0% alkaloidów, którym a wz. paszy z tubinu przypisywane są własności trujące. Dlatego też oddawna starali się chemicy, aby je bliżej zcharakteryzować i ilościowo oznaczyć.

Pomijam dawniejsze metody (Eichhorn'a, Beyer'a, Siewert'a) a przytaczam metodę G. Liebscher'a, M. Hagen'a i G. Baumert'a.

Pewną ilość zmielonych ziarn tubinowych (od kilkuset g do 1 kg) wytrawia się dwa razy wyskokiem zakwaszonym HCl, ~~[illegible]~~, nastój wyciska, przesącza, podparowywa, pozostałość alkalizuje KOH i kłóci z eterem naftowym. Wyciąg ten zawiera w sobie jeszcze barwiki i tłuszcz, ~~[illegible]~~ kłóci się go więc jeszcze z wodą zakwaszoną HCl, która rozpuszcza w sobie alkaloidy, ~~[illegible]~~ eter ściąga lewarkiem, pozostały roztwór wodny alkaloidów rozkłada się węglanem sodowym i KOH i wykłóca dokładnie z eterem etylowym. Po odkropleniu eteru pozostają ~~[illegible]~~ jeszcze cokolwiek zanieczyszczone alkaloidy jako brunatna oleista ciecz, które jednak podług okoliczności ~~[illegible]~~

ścina się na krystaliczną masę.

W celu rozdzielenia alkaloidów przekrapla się pozostałość — ze względu na wielką ~~[illegible]~~ wrażliwość na wpływ tlenu — w strumieniu wodu i w ten sposób oddziela po większej części „lupininę" ($C_{21}H_{40}N_2O_2$), posiadającą najniższy punkt wrzenia od innych zasad. Krystaliczną pozostałość oczyszcza się przez przekrystalizowanie z eteru i wreszcie po zobojętnieniu ługu pokrystalicznego HCl i ~~p~~ przez strącenie zgęsz. roztworem chlorku platynowego oddziela od innych ~~*~~ ciekłych zasad.

E. Täuber uprościł ten sposób o tyle, że 25 g miałko ~~[illegible]~~ sproszkowanych nasion tubinu gotuje się nie z wyskokiem zakwaszonym HCl, lecz z 0·5 l czystego wyskoku przez pół godziny, podczas czego chłodnicę prostopadle ustawia, wyskok odlewa, pozostałość wytrawia ~~[illegible]~~ jeszcze trzy razy w podobny sposób i na koniec substancyę wymywa na sączku gorącym wyskokiem. Do otrzymanych w ten sposób wyciągów wyskokowych dodaje się 25—30 kropel HCl i wyskok z nich odkrapla lecz dopiero po zmięszaniu ich ~~wyciągu~~ z wodą a pozostałość oczyszcza ~~się~~ przez pięciokrotne kłócenie z eterem naftowym i wreszcie ~~od~~ ~~[illegible]~~ na lejku zamykanym oddziela ciecz od eteru kurkiem. Tak oczyszczony wyciąg podparowywa się prawie do suchości przy 50° C., na pozostałość nalewa amoniaku i małą ilość KOH a otrzymany roztwór kłóci 5 razy ~~[illegible]~~ za każdym razem z 50 cc

eteru naftowego o p. wrzenia 40°C. Wyciągi eterowe przesącza się do odważonej kolbki, eter odkrapla, pozostałość suszy przez osiem godzin przy ciepłocie nie przechodzącej 50°C. i odważa nakoniec. Przyrost na wadze podaje ilość wszystkich alkaloidów.

Na pozostałość nalewa się kwasu solnego dokładnie rozcieńczonego 10-krotną ilością wyskoku i tak długo kroplami rozczynu chlorku platynowego, dopóki tylko osad powstaje, lecz nigdy w nadmiarze, ponieważ osad rozpuszcza się znowu w chlorku platynowym, podobnie jak w wolnym HCl. Jeżeli w przesączu ~~[illegible]~~ tworzy się jeszcze osad ~~[illegible]~~ za dodaniem chlorku platynowego, to utworzony ponownie osad zbiera się ~~[illegible]~~ jeszcze na odważonym sączku. ~~[illegible]~~ osad ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ strącony chlorkiem platynowym odważa się a 27·4% z całego jego ~~ilości~~ ciężaru przyjmuje się jako ~~ciekły alkaloid~~ wynalezioną ilość ciekłego alkaloidu.

Według badań G. Liebscher'a alkaloidy łubinowe posiadają silne własności trujące, są przyczyną właściwej choroby łubinowej tz. „lupinozy"; zdaje się, że powodem jej jest ciało z rodzaju fermentów; Liebscher mógł je tylko w ten sposób otrzymać, że miałki sproszkowane nasiona łubinowe (także ~~[illegible]~~ całą roślinę albo strączki) wytrawiał na zimno w glycerynie przez 48 godzin, wyprasowywał przez płótno i ciecz mięszał z podwójną objętością wyskoku; ~~[illegible]~~ wydzielony wskutek tego osad szla

mowaty i kłaczkowaty zbierał na sączku po dwóch dniach. Osad ten rozlarty z wodą sprowadzał żółtaczkę u królików. Ciało to, wywołujące lupinozę, utraca swe własności szkodliwe podczas* ogrzewania i przez fermentacyę.

VII. Makuchy, otręby i inne przemysłowe odpadki.

Te odpadki są już albo dostatecznie drobno sproszkowane albo też można je w naturalnym stanie jak np. makuchy dosyć łatwo sproszkować. Chemiczny rozbiór ich przeprowadza się według metod podanych pod A. W makuchach oznacza się zazwyczaj tylko ilość proteiny i tłuszczu; w otrębach zaś należy oznaczać także jeszcze i włókna drzewne, ponieważ ilość ich wpływa na wartość otrąb jako pożywienia; im więcej bowiem włókien zawierają otręby, tem mniejszą mają wartość.

Przy rozbiorze tych odpadków w wielu razach rozchodzi się także o ocenienie ich stanu a mianowicie czy są c-z-y-s-t-e i n-i-e-z-e-p-s-u-t-e.

Do dziś nie można też stanowczo lecz tylko w przybliżeniu rozstrzygnąć, czy ta lub owa pasza jest zepsutą lub też niezepsutą; co do tego zaś niektórych wskazówek dostarczyć może badanie

paszy na p-l-e-ś-n-i-e i g-r-z-y-k-i według metody Emmerling'a: str. .... albo o-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-t-o-p-n-i-a z-j-e-ł-c-z-e-n-i-a t-ł-u-s-z-c-z-u i i-l-o-ś-c-i w-o-l-n-y-c-h k-w-a-s-ó-w z-n-a-j-d-u-j-ą-c-y-c-h s-i-ę w t-ł-u-s-z-c-z-u o-d-d-z-i-e-l-o-n-y-m z m-a-k-u-c-h-ó-w według metody R. Heinrich'a i i.: str. ....

Na podstawie c-h-e-m-i-c-z-n-e-g-o rozbioru można tylko w pewnych wypadkach dać pewne i stanowcze odpowiedzi co do czystości lub zafałszowania pewnego ciała tego rodzaju. Jeżeliby np. makuch albo mąka z makuchu zawierała odpadki z innej mąki (z zbóż), to ilość proteiny i skrobi może służyć za pewną wskazówkę; jeżeliby otręby zmięszane były z mielonemi plewami ryżowemi albo z innemi odpadkami obfitującemi w włókna drzewne, to oznaczenie ilości włókien drzewnych posłużyć może do wykrycia tej domieszki.

Wreszcie jeżeliby otręby żytne zawierały 17·50% włókien drzewnych a mikroskopowe badanie wykazało obecność plew ryżowych, a w obec tego, że normalne otręby żytne zawierają 6·15%, plewy zaś ryżowe 34·95% włókien drzewnych ~~tj. (34·95 — 6·15 =)~~ tj. więcej o (34·95 − 6·15 =) 28·80% ~~więcej~~ od poprzednich, i że w badanych otrębach żytnich znaleziono więcej o (17·50 − 6·15 =) 11·35% włókien drzewnych, to ilość przymieszki obrachuje się według zrównania:

$$28{\cdot}80 : 11{\cdot}35 = 100 : x \; (= 39{\cdot}4)$$

tj. otręby żytne zawierałyby w tym wypadku 39·4% plew ryżowych, czyli że otręby żytnie zmięszano i zafałszowano 39·4% plew ryżowych. 114a

W bardzo wielu wypadkach kwestyę czystości lub zafałszowania rozstrzygnąć tylko może mikroskopowe badanie.

C. Badanie paszy zapomocą mikroskopu.

(Części tego rozdziału jak zboża i pasze obfitujące w skrobię, również grzybki ~~[illegible]~~ rozkładające (pasze i pasożyty) zwierzęce opracowane są przez I asystenta tut. st. dośw. Dra E. Fricke'go.)

Mikroskopowe badanie paszy i jej zanieczyszczeń jest prawie tak ważnem jak i (rozbiór chemiczny). Dział ten poprzednio zaniedbany znajduje w ostatnich latach wszechstronne zastosowanie i liczy bardzo wielu pracowników.

Poniżej zamieszczone illustracye odnoszące się do nasion (roślin) strączkowych, olejnych i ziół nieużytecznych (chwastów) są z małym wyjątkiem ~~[illegible]~~ własnoręcznie rysowane przez Dra C. Bötzmer'a przeważnie w czasie jego pobytu przy tut. st. doświadczalnej. Inne rysunki wyjęte są z następujących dzieł:

1. Jos. Müller: Mikroskopie d. Nahrungs- u. Genussmittel,
2. O. Dammer: Lexikon d. Verfälschungen,
3. C. Dammann: d. Gesundheitspflege d. landw. Haussäuge thiere,

4. Fr. Benecke: Anl. z. mikroskop. Untersuch. d. Futtermittel; do dalszych studyów posługiwałem się nast. dziełami:

5. L. Wittmack: Anl. z. Erkennung etc. v. Roggen- u. Weizenmehl,

6. Sempolowsky: Unterscheidungsmerckmale d. wichtigsten Samen u. Unkräuter: landw. Jahrbücher 1874. str. 823,

7. Brettfeld: toż samo: landw. Versuchst. Tom. 26. str. 429,

8. Kobus: toż samo: landw. Jahrbücher 1884 str. 819.

9. Die land. wicht. Rückstände d. Oelfabrikation p. C. Kornauth'a w Mitteil. d. chem. techn. Versuchstation für Rübenzuckerindustrie. Wiedeń. 1887. Zeszyt I., II. i III.

10. E. O. Harz: landw. Samenkunde.

11. Przedewszystkiem zaś świeżo wydrukowanego podręcznika Fr. Nobbe'go p. t. Handbuch d. Samenkunde.

Mimo starannego opracowania dział ten wykazuje jeszcze wiele braków i mogę powiedzieć, że nigdy wyczerpanym nie będzie, a to z tego powodu, że ~~bardzo wielką jest~~ liczba używanych paszy i postaci pod jakiemi są zadawane wz. pod jakiemi się w handlu znajdują jest bardzo wielką, podobnie jak i ilość zanieczyszczeń.

To zatem co poniżej przytoczyć mogę nie będzie stosunkowo zbyt obszernem i zupełnie dokładnem. W każdym razie rysunki dokonane na tut. stacyi przynieść mogą w wielu razach pożytek i dać pochop do

dalszych badań i uzupełnień, o tym kierunku, [redacted] o ile (to co tutaj jest) [redacted] (przytoczonem [redacted] jest) niedokładnem lub niedostatecznem.

Mikroskopowe badanie paszy przedstawia niejakie trudności o tyle że wszelkie jej rodzaje prawie zazwyczaj dostarczane bywają nie jako całe ziarna i nasiona, lecz w masach już rozdrobnionych, zmielonych lub sprasowanych. Przygotowanie więc przekroju jest z tego powodu zupełnie niemożebnem; prawie zawsze otrzymuje się tylko obrazy [redacted] z położenia w kierunku stycznej lub obrazy z powierzchni, [redacted] te zaś (dostarczają nam najwięcej wskazówek do rozpoznania tej lub owej części składowej. Przy dawniejszych i przy niektórych nowszych badaniach [redacted] za mało na to zwracano uwagi; prawie wszędzie [redacted] podane są wyłącznie obrazy tylko z przekrojów, [redacted] które bardzo rzadko znaleźć można w kupnej paszy.

D-o m-i-k-r-o-s-k-o-p-o-w-e-g-o b-a-d-a-n-i-a przygotowuje się paszę w sposób następujący:

1. 30-50 g ciała badanego (z dobrej pośrednie próbki) odważa się wprost [redacted] bez przesiewania, jeżeli pasza jest sproszkowaną; makuchy miele się pierwej na śrótownicy i przesiewa przez gęste sito o otworach na 0·2-0·5 mm, albo przez cały szereg sit (stosownie) (do ich (stanu) rozdrobnienia; ciała obfitujące w tłuszcz odtłuszcza się pierwej zapomocą eteru wz. [redacted] eteru zmięszanego z benz. wyskokiem a zmieloną, przesianą i) (odtłuszczoną

paszę bada się na skrobię i w tym celu proszek miesza się z taką ilością wody, aby powstała ciecz mlecznomętna i z tej mięszaniny przenosi się trzy krople na trzy szkiełka przedmiotowe i obserwuje postać skrobi tak przed, jakoteż po dodaniu roztworu jodowego.

Roztwór jodowy otrzymuje się przez rozpuszczenie w nadmiarze dodanego jodu w roztworze jodku potasowego (J w nadmiarze, 1 cz. KJ, 20 cz. H_2O). (Ten roztwór potrzeba jeszcze podczas badania odpowiednio rozcieńczyć) ~~Roztwór ten odpowiednio się potem rozcieńcza~~. Używać też można wprost nastoju jodowego — tinct. jodi — po odpowiedniem rozcieńczeniu wyskokiem.

Papkowate pasze jak np. wywary odcedza się przez organtynę albo gazę i w cieczy odcedzonej wyszukuje skrobia w pozostałości na organtynie oznacza większe składniki komórkowe.

2. Na sicie pozostałą, grubszą resztę rozdziela się dwie części; na jedną część — po odtłuszczeniu eterem lub mięszaniną eteru z bezw. wysokiem — nalewa się rozcieńczonego kwasu azotowego (1 cz. kwasu c. g. 1·2 i 10 cz. H_2O), w razie potrzeby dodaje kilka kryształów chloranu potasowego i wytrawia przez dłuższy czas na łaźni wodnej dopóki mięszanina się nie wyjaśni; drugą część wytrawia się w ten sam sposób z 0·5–1% ługiem potasowym i obie wytrawiane masy po rozcieńczeniu ich większą ilością wody przelewa do cylindra szklannego albo do wysokiego kubka szklannego, pozostawia w spokoju dopóki osad na dno naczynia nie opadnie, poczem ciecz z nad osadu ostrożnie zlewa,

i osad ~~[illegible]~~ omywa wodą. W ten sposób oczyszczone osady bada się pod mikroskopem przy rozmaitem powiększeniu (150 - 300 r.).

Często można też postępować w ten sposób, że masę roztworzoną kwasem azotowym wytrawia się w rozcieńczonym ługu potasowym, osad zbiera na płótnie i wymywa małą ilością wody.

Grubsze zanieczyszczenia i zafałszowania można nie raz już w pozostałości na sicie makroskopowo rozpoznać, niekiedy zaś ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ za pomocą lupy. W tym celu w obu razach rozściela się osad na kawałku białego lub czarnego papieru. Jednakowe cząstki łusek nasieniowych wybiera się szczypczykami, ~~[illegible]~~ wytrawia je osobno w sposób powyżej przy ~~[illegible]~~ mące podany i w ten sposób ułatwia rozpoznanie ich pochodzenia.

Przy ocenianiu czystości paszy należy uwzględnić, że w czystej paszy znachodzą się zawsze pewne n-a-t-u-r-a-l-n-e zanieczyszczenia np. nasiona z chwastów, których prawie uniknąć nie można, (nie należy ich więc też) ani ~~też~~ uważać za umyślne domieszki lub zafałszowania, ani też nawet kwestyonować, jeżeli znajdują się w (małej ilości) ~~pewnych granicach~~ i nie są trującemi.

Do tego przyczynia się jeszcze i to, że nasiona roślin uprawianych, jak zboża, nasiona roślin strączkowych i olejnych dosyć często bywają obok siebie przechowywane i jedne na drugich w workach układane, dalej że przy przewozie ~~[illegible]~~

[redacted] Ładunek okrętu nie koniecznie musi się składać z jednego gatunku oleistych nasion zamorskich.

Pamiętać też należy, że przy (napełnianiu) przeładowaniu, przy mieleniu albo przesiewaniu itd. zboża i nasion olejnych (w workach) w elewatorach, w windach, (dalej) w maszynach do czyszczenia i rozdrabniania służących pozostają niekiedy resztki nasion, które przy zmianie (jednego) gatunku przerabianego [redacted] dostają się do drugiego i w ten sposób bez złej woli (producenta) zanieczyszczać mogą ostatni produkt fabryczny.

Nie można zatem bezwzględnie przypisywać umyślnego zafałszowania (w tym razie), gdy w wypadkach handlowego produktu znajdzie się p-o-j-e-d-y-n-c-z-e składniki należące do innego obcego nasienia. Tylko wtenczas [redacted] można przypuszczać, że zafałszowanie zostało umyślnie dokonanem, jeżeli te obce części składowe znajdują się w [redacted] w-i-ę-k-s-z-e-j i z-y-s-k p-r-z-y-n-o-s-z-ą-c-e-j ilości.

Dalej jeżeli zachodzi wątpliwość co do natury domieszki spostrzeganej w obrazach mikroskopowych, to porównywać je należy z oryginalnemi preparatami albo z umyślnie zrobionym preparatem z domniemanej części składowej i dopiero potem wydawać orzeczenie. Z tego powodu zalecić mogę, aby zawsze gotowe były oryginalne preparata, zrobione też z wszystkich nasion do ziemi używanych, jakoteż nasion róż-

nych chwastów i materyałów używanych do zafałszowania, aby je używać za wzory ~~[illegible]~~ w wypadkach wątpliwych.

Prócz tego potrzeba zawsze uwzględniać r-o-z-b-i-ó-r c-h-e-m-i-c-z-n-y o ile domieszki (wykryte pod mikroskopem) ~~[illegible]~~ wpływać mogą na skład chemiczny zakwestyonowanego towaru. Chociaż bowiem skład chemiczny nie dozna w wielu wypadkach żadnej zmiany od domieszki, to przecież w niektórych razach uwzględnienie wypadkowej z chemicznego i mikroskopowego badania przyczynić się może do udowodnienia zafałszowania a wz. domieszki

W każdym razie przy ocenianiu czystości lub nieczystości wz. zafałszowania postępować należy z wszelką ostrożnością z powodów wyżej przytoczonych i w ogóle tu powinna mieć zastosowanie ta zasada, że lepiej jest, aby jeden winny uszedł przed zasłużoną karą, niż aby jeden niewinny wpadł w podejrzenie lub został ukaranym. Jeżeli jednak udowodnić można u-m-y-ś-l-n-e zanieczyszczenie lub zafałszowanie, to tem bezwzględniej należy postępować, że do dziś nie mamy specyalnej ustawy na takie nieprawidłowości ~~[illegible]~~ w handlu paszą, jakoteż towarami spożywczemi, pożywieniem i sprzętami przeznaczonemi do codziennego użytku.

Zboże i inne podobne pasze obfitujące w skrobię.

Nasiona zbóż są to owoce, u których okrywa nasieniowa szczelnie jest przyrośniętą do okrywy owocowej. Całe ziarno składa się z okrywy, ciała mączystego i z zarodka.

Okrywa dzieli się znowu na okrywę owocową i na okrywę nasieniową, obie zaś wraz z przylegającemi cząstkami mączystemi dają otręby.

Okrywa owocowa rozdziela się dalej na okrywę zewnętrzną czyli na naskórek, na warstwę komórek poprzecznych i warstwę komórek wężowatych.

Skórka nasieniowa składa się z tak zwanej warstwy brunatnej i ~~przeźroczystej (hyalinowej)~~ warstwy szklistej (hyalin).

U jęczmienia, owsa i ryżu do zewnętrznej okrywy owocowej przyrośnięte są jeszcze plewy, które przy młóceniu nie oddzielają się w ten sposób od ziarna jak u pszenicy i u żyta.

Mimo tego, że owoce naszych zbóż posiadają w ogólności podobną albo prawie jednakową budowę, to okazują przecież pod mikroskopem w pojedynczych warstwach pewne małe różnice co do budowy i wielkości komórek, tak że przy starannem obserwowaniu dokładnie można rozróżnić pojedyncze gatunki mąki i otrąb i rozpoznać w nich dodatki mniejszej wartości.

Dawniej uważano s-k-r-o-b-i-ę jako najważniej

szy środek do rozróżniania rodzajów zboża.

W bardzo wielu razach ma ~~[illegible]~~ ona tak rozmaitą postać, że podług niej rozpoznać można rodzaj ~~[illegible]~~ zboża. Przy kształtach mniej między sobą się wyróżniających rozstrzyga nieraz w-i-e-l-k-o-ś-ć ziarn skrobi.

I tak średnica ziarn skrobi u najważniejszych zbóż wynosi:

	zazwyczaj mm	pośrednio mm
z żyta	0·0369 – 0·0528	
" pszenicy	0·0283 – 0·040	
" jęczmienia	0·0200 – 0·0263	
" owsa (małe ziarna)		0·0044
" ryżu (małe ziarna)		0·0066
" grochu	0·050 – 0·057	
" bobu	0·033 – 0·063	
" soczewicy	0·033 – 0·067	
" sago	0·065 – 0·070	
" arrow-root	0·01 – 0·100	
" ziemniaków	0·06 – 0·185	0·140

W wielu razach jednak zawodzi zupełnie i kształt i wielkość ziarnek skrobi; w takich wypadkach poszukiwać się musi innych charakterystycznych utworów tkankowych.

Co się zaś ~~[illegible]~~ dotyczy p-r-z-y-s-p-o-s-o-b-i-e-n-i-a tej grupy pożywek i środków na paszę używanych, to należy zaznaczyć, że do mikroskopowego badania z-i-a-z-n s-k-r-o-b-i rozrabia się albo naturalną mąkę albo najmielsze odsiewki z odpadków (z otrąb itp.) z taką ilością wody, że powstaje tylko mętno-biała ciecz i jedną kroplę obserwuje się przy 300 r. powiększeniu.

Cząstki okryw nasieniowych roztwarza się (jak powyżej) w rozcieńczonym kwasie azotowym i w ługu potasowym.

Jeżeli rozchodzi się o to, aby oddzielić ~~[illegible]~~ c-h-a-r-a-k-t-e-r-y-s-t-y c-z-n-e w-ł-o-s-k-i z różnych rodzajów mąki, to ogrzewa się 50 g mąki przez dłuższy czas z rozcieńczonym HCl, dopóki cała ilość skrobi się nie rozpuści, odstawia ~~f~~ na pewien czas aż do wyjaśnienia się cieczy i jasną ciecz zlewa z nad osadu, osad wlewa się do naczynia zbiegającego się stożkowato (np. kieliszka od wina szampańskiego), rozcieńcza letnią wodą mięsza dokładnie i odstawia aż do chwili ustania się osadu. Poczem zlewa się ciecz z nad osadu a pozostały osad bada pod mikroskopem. Ch. Steenbusch proponuje, aby ~~[illegible]~~ mąkę najpierwej zagotować (zklajstrować) (10 g mąki z 150-200 cc wody), oziębić do 55-60° C. i klajster przeprowadzić w cukier zapomocą wyciągu słodowego (przygotowanego przez jednogodzinne wytrawianie 20 g mielonego słodu z 200 g wody i przesączenie przez podwójny sączek), potem ciecz zlać z nad osadu, osad składający się z włosków, okryw nasiennych i ciał białkowatych zmięszanie

z ługiem sodowym w celu rozpuszczenia białka i pozostały osad badać pod mikroskopem.

L. Wittmack nie pochwala tego sposobu, ponieważ do przedmiotu badanego dostać się także mogą włosy z wyciągu słodowego a ściany włosków pęcznieją od ługu sodowego o tyle, że np. włoski żytnie przyjąć mogą łatwo wygląd włosków pszenicznych.

Żyto, Secale cereale L.

Żyto, podobnie jak i pszenica, z którą też jest najbliżej spowinowaconem, ma nagie łatwo z plewek wypadające ziarna, ~~[illegible]~~, ~~[illegible]~~, połyskujące jedwabisto na naskórku (epidermis) szczególnie u szczytu pokrytego licznemi włoskami.

Naskórek żyta, fig. 29, którego wielokątowe i nieregularne komórki nie okazują żadnych szczególnych różnic od komórek pszenicy, jest obsiany na całej swej powierzchni włoskami, które u wierzchołka nasienia łączą się w gęsty czubek

Postać i wielkość włosków znajdujących się w każdej mące żytniej odmienne są jak u pszenicy, dlatego też L. Wittmack poleca aby ~~je obserwować~~ (je bliżej obserwować) przy rozróżnianiu mąki.

Włosek ziarna żytnego, którego postać przedstawia wyraźnie fig. 20, jest falisto pozaginany, ostro zakończony, posiada część wewnątrz-

ną (światło - lumen) prawie tak szeroką jak grubość ścian, ~~[illegible]~~ i która dochodzi też prawie aż do szczytu włoska.

Według wymiarów, jakie L. Willmack na włosach żytnich i pszenicznych a J. Möller na jęczmiennych przeprowadzili, wypada że:

		u pszenicy	u żyta	u jęczmienia
		μ	μ	μ
długość włosów	wynosi	120-742	50-420	50-1500
średnica największych włosków	"	15-21	9-17	20-25
" " " " u podstawy	"	28	23	40
" najmniejszych włosków	"	9-10	8	20
grubość ściany	"	7	3-4	20
szerokość wnętrza (światła) przecięciowo	"	1·4-2	7	8-30

Drugą nie mniej ważną odznaką do rozpoznawania ~~[illegible]~~ jest warstwa komórek poprzecznych, fig. 31, których ściany poprzeczne, równie jak i u pszenicy mają ulkanie podobne do sznurka pereł. Komórki te ~~[illegible]~~ wyróżniają się jednak ~~[illegible]~~ tem, że u żyta są po stronie wąskiej bardzo silnie zgrubiałe, nie mają kanałów porowatych i są tak ułożone, że pomiędzy niemi znajdują się przerwy (luki).

Por. pszenicę fig. 35.

Ziarnka skrobi żytnej, fig 32, są bardzo podobne do ziarn skrobi pszenicznej i jęczmiennej; są one dośrodkowo uwarstwowane i posiadają szerokie szpary o 3-5 i więcej promieniach. Między niemi ~~[illegible]~~ znajdują się nie raz ziarna o pogarbionych kształtach. Fig. 32.

L. Wittmack używa ciepłoty przy której rozklajstrowuje się mąka do rozróżniania mąki pszenicznej od mąki żytnej, ponieważ przekonał się, że skrobia żytna zamienia się w klajster już w ciepłocie 62·5 C., podczas gdy skrobia pszeniczna zachowuje jeszcze swoją budowę w tej ciepłocie.

Fig. 29.

Naskórek okrywy żytnej. Pow. 300 r. — U góry nieregularne komórki ~~[illegible]~~ opatrzone w pobliżu szczytu długiemi włosami i licznemi śladami włosów, u dołu wydłużone komórki o krótkich nielicznych włosach, gů ~~odłamek~~ (część) warstwy komórek poprzecznych.

1 g badanej mąki rozrabia się w kubku szklannym z 50 cc wody i zanurza w łaźni wodnej lub w drugim kubku szklannym napełnionym wodą do 2/3 objętości. Łaźnię wodną ogrzewa się nad małym płomieniem (a tem samem i mąkę rozrobioną z wodą) powoli i dokładnie do 62·5° C. i w chwili gdy ciepłota dosięgnie 62·5° C. wyjmuje kubek z łaźni wodnej i zanurza go w wodzie zimnej; ciecz otrzymana w ten sposób jest już zupełnie gotową do badania pod mikroskopem.

Ziarnka skrobi żytnej pęcznieją prawie wszystkie przy tej ciepłocie, są po większej części porozpękane i zmieniają swą pierwotną soczewkowatą postać do niepoznania a tylko pojedyncze mogą zachować swą pierwotną postać.

Fig. 30. Postacie włosa z okrywy żyta. Pow. 300 r.

Fig. 31. Poprzeczne komórki żyta. Pow. 300 r. * zaokrąglone, porów niezawierające, grubo i cienkościenne płaszczyzny znajdujące się pomiędzy zakończeniami komórek.

Fig. 32. Skrobia żytna. Pow. 300 r.

Ziarnka skrobi pszenicznej pozostają zaś po większej części prawie całkiem niezmienione, tak samo silnie jak w stanie naturalnym załamujące światło i okazują przez to pod mikroskopem bardzo ostre, czarne brzegi, podczas gdy ziarnka skrobi żytnej, jeżeli by zachowały nawet swą pierwotną postać, to mają już białe zarysy. W ogólności czysta mąka żytna ogrzewana z wodą do ~~[illegible]~~ 62·5° C. daje pod mikroskopem obraz ziarnek skrobi popękanych, na pół rozklajstrowanych, workowatych, miękkich, podczas gdy mąka pszeniczna przedstawia jeszcze ziarna okrągłe, po większej części dobrze zachowane.

Pszenica, Triticum vulgare Vill.

Pszenica w stanie zmielonym znajduje się pod rozmaitemi postaciami i ma szerokie zastosowanie jako środek do pożywienia i jako pasza.

Budowa ziarna pszenicy jest bardzo zbliżoną do budowy ziarna żyta.

Fig. 33. Warstwa środkowa okrywy pszenicy. Pow. 300 r.

Fig. 34. ~~Przeźroczysta~~ Szklista warstwa (h) i grupa komórek glutenowych z pszenicy. Pow 300 r.

Jeżeli ~~na~~ mąkę (pszeniczną poddajemy na działanie) ~~pszeniczną działa się~~ kwasów i alkaliów, to wynajdujemy (podobnie jak ~~przy~~ u żyta fig. 29) pod mikroskopem także komórki naskórka z śladami włosów i włosami, ~~które znajdują się także~~ ~~[illegible]~~ często nawet już oddzielonemi od podłoża a nawet połamanemi, które obserwować należy jako szczególniej części charakterystyczne. Większa ilość włosków, fig. 36, jest węższa i dłuższa niż u żyta i odznacza się znacznie węższem światłem, które odwrotnie jak u żyta nie sięga do samego szczytu. Obok tych postaci spostrzedz można u pszenicy często wielkie, wstążkowate włoski o bardzo szerokiem świetle i zaokrąglonym szczycie. Podobnych włosków u żyta do dziś nie znaleziono, dlatego też obecność ich w mące świadczyć może o domieszce mąki pszenicznej.

Znacznie mniej charakterystycznych cech posiada warstwa środkowa, której pojedyncze części znachodzą się zawsze w mące pszenicznej. Komórki o ścianach mających postać sznurka pereł są tak podobne do komórek żyta,

że przy rozróżnianiu mąki są one zupełnie bez znaczenia. Również komórki glutenowe i warstwa ~~przeźroczysta~~ szklista nie wchodzą przy badaniu w rachubę, ponieważ mają podobną do żyta budowę i ulegają zniszczeniu pod działaniem kwasu i ługu.

Fig. 35. Komórki poprzeczne pszenicy. Pow. 300 r.

Fig. 36. Postacie włosków z okrywy pszenicy. Pow. 300 r.

Fig. 37. Skrobia pszeniczna. Pow. 300 r.

Bardzo charakterystycznemi są komórki poprzeczne i komórki leżące na obwodzie, fig. 35. W ogólności są one dłuższe a węższe niż u żyta, prócz tego od żytnich tem się wyróżniają, że przy końcach, któremi się wzajemnie stykają mają cienkie ściany, tak że nie tworzą żadnych przestrzeni międzykomórkowych.

Ziarnka skrobi, fig. 37, mają ~~podobną~~ budowę dośrodkową podobnie jak ziarnka skrobi żytniej. Składają się one z mięszaniny wielkich, grubo soczewkowatych i małych okrągło kątowatych ziarnek, przyczem liczba postaci mających wielkość pośrednią ~~pośrednio wielkich~~ jest stosunkowo bardzo małą. Wielkie ziarnka skrobi pszenicznej odróżniają się od żytnich tem, że bardzo rzadko posiadają szpary, i to tylko w jednym kierunku albo też na krzyż ułożone.

Co do rozklajstrowania się mąki pszenicznej por. skrobię żytną

Wykrycie mąki żytniej w mące pszenicznej.

(Por. tablicę I. przy końcu.)

~~W celu wykrycia mąki żytniej w mące pszenicznej~~

Mąkę żytną w mące pszenicznej wykrywa Benecke na podstawie rozmaitej właściwości tychże, polegającej na tem, że mąka żytna zawiera przeważnie n-i-e-b-i-e-s-k-i-e, mąka pszeniczna zaś b-e-z-b-a-r-w-n-e a przynajmniej nie niebieskie albo niebieskawe komórki glutenowe. Różnice te, jak łatwo zrozumieć, posłużyć mogą do tego, aby wykryć mąkę żytną w mące pszenicznej, nigdy zaś na odwrót do wykrycia mąki pszenicznej w mące żytnej. Sposób, jaki Benecke podaje, jest następujący:

100 g mąki badanej wsypuje się do naczynia gruszkowatego na 500-600 cc. Mąkę oblewa się chloroformem aż do 2/3 cz. obj. gruszki, naczynie zatyka szczelnie i silnie kłóci, aby mąkę jednostajnie w cieczy zawiesić. Poczem dolewa się taką ilość chloroformu, aby w gruszce pozostało jeszcze kilka cc powietrza, jeszcze raz silnie skłóca i gruszkę ustawia na odpowiedniej podstawce w miejscu spokojnem. W krótkim czasie osiadają na dnie naczynia cząstki brudu jako czekoladowo-brunatny osad. Poczem powoli, zazwyczaj dopiero po upływie 24 godzin następuje dalsze rozdzielanie się składników mąki (czas trwania tego rozdziału zależnym jest pomiędzy innemi okolicznościami także od ciepłoty powietrza otaczającego). Tak z żytnej jakoteż i z pszennej mąki osadzają się przedewszystkiem komórki glutenowe, podczas gdy u góry pozostałe składniki mąki a w szczególności skrobia tworzą zbitą gęstą powłokę, która nie zawiera prawie ani jednej kó-

mórki glutenowej. Na dnie osadzające się kómórki glutenowe nie są zazwyczaj między sobą tkankowato połączone, lecz składają się częściowo z pojedynczych, częściowo zaś tylko z cząstek kómórek.

Pomiędzy osadem a powłoką znajduje się mniej lub więcej wyjaśniony, żółty roztwór chloroformowy.

Główna część osadu powstałego z mąki żytnej najgorszego gatunku (II) ma ciemną oliwkowo-zieloną barwę, jak to jest uwidocznionem na załączonej tablicy kolorowanej I. pod I. 4.; powłoka ma jasno brunatną barwę. Osad powstały z najlepszego gatunku mąki pszenicznej (000) ma przeciwnie brunatnawo-żółtą barwę (tabl. I. 1.), powłoka zaś prawie białą barwę z słabo brunatnym odcieniem bliżej powierzchni. Niebieski barwik zawarty w kómórkach glutenowych jest powodem, że mąka żytna ma barwę zieloną; albowiem przez zmięszanie z żółtemi i brunatnemi składnikami mąki występuje barwa zielona. Ponieważ mąka pszeniczna nie zawiera niebieskiego barwika, to osad z niej powstały okazuje tylko żółte lub brunatne zabarwienie b-e-z n-i-e-b-i-e-s-k-i-e-g-o a-b-b-o z-i-e-l-o-n-e-g-o o-d-c-i-e-n-i-a.

W dalszym ciągu badania rozróżnienie polega na podstawie ilości: osad utworzony z najgorszego rodzaju mąki żytnej jest o wiele obfitszym od osadu powstającego z najlepszego rodzaju mąki pszenicznej. Nie należy jednak fałszywie przypuszczać, aby taka próba była stanowczą różnicą

pomiędzy mąką żytnią a mąką pszeniczną; [redacted] przedstawia ona jedynie zachowanie się najgorszego gatunku mąki żytnej i najlepszego gatunku mąki pszenicznej. To jednak jest bez wątpienia prawdziwem, że osad z mąki żytnej jest w ogóle obfitszym od osadu z mąki pszenicznej, co jednak zawisłem jest jedynie od tej okoliczności, że otrzymywanie mąki żytniej odbywa się z nierównie mniejszą starannością niżeli w ogóle mąki pszenicznej.

Na podstawie długiego szeregu doświadczeń przeprowadzonych z osobna udowodnił Benecke, że z wzrastającą dobrocią mąki zmniejsza się ilość osadu. Osad zatem z mąki pszenicznej OOO jest mniejszym od osadu mąki pszenicznej OO, ten zaś osad jest znowu mniejszym od osadu z mąki O wz. Nru I; również coraz więcej wzrasta ilość osadu z mąki żytnej przy Nr O, I, II itd. Jeżeli porównywać będziemy mąkę żytnią OO z mąką pszeniczną III, to stosunek będzie odwrotnym, ponieważ osad z mąki pszenicznej III obfitszym będzie od osadu powstałego z mąki żytnej OO.

Ponieważ główna część osadu składa się z komórek glutenu, Benecke zatem na podstawie swoich doświadczeń utrzymuje, że: d-o-b-r-o-ć m-ą-k-i o-c-e-n-i-a-ć n-a-l-e-ż-y w-e-d-ł-u-g l-i-c-z-b-y k-o-m-ó-r-e-k g-l-u-t-e-n-o-w-y-c-h; i-l-o-ś-ć o-s-a-d-u (z-a-ś) z-a-w-i-s-ł-a j-e-s-t o-d d-e-l-i-k-a-t-n-o-ś-c-i m-ą-k-i a b-a-z-w-a o-d p-o-c-h-o-d-z-e-n-i-a m-ą-k-i.

~~Równie~~ Jak ~~otręby żytnie~~ łatwo odróżnić można otręby żytnie po niebieskiej barwie ziarnek glutenowych od otrąb pszenicznych, tak równie łatwo można wykryć mąkę żytnią w mące pszenicznej i to z wszelką pewnością przy domieszce około 20% mąki żytnej (i to) nawet bez użycia mikroskopu; jeżeliby zaś dodanym był g-o-r-s-z-y gatunek mąki żytnej, to nawet według tego sposobu wykryć można domieszkę 10% a nawet 5% mąki żytnej.

Dodatku 10% mąki żytnej 0 do mąki pszenicznej 00 nie można już na pewno wykryć na podstawie zielonej barwy osadu. W celu wyśledzenia więc mniejszego dodatku lepszego gatunku żytnej mąki postępuje się w następujący sposób:

powłokę utworzoną w gruszce miesza się ostrożnie i odlewa zaraz z chloroformem — w tym wypadku zamiast gruszki użyć należy naczynia w kształcie kieliszka od wina szampańskiego, któreby jednak można było korkiem zatykać; z takich naczyń można całkiem dogodnie powłokę zbierać, przez co unika się zmięszania ~~[illegible]~~ cząstek składających powłokę z częściami należącemi do osadu —, poczem do gruszki dolewa się eteru, który z osadem, mięszaninę wylewa na małą parownicę porcelanową, pozostawia przez pewien czas, dopóki się osad nie odstoi, eter zlewa z nad osadu i na osad nalewa ~~[illegible]~~ miernie zgęszczonego kwasu octowego i przez krótki czas zagotowuje wśród starannego mięszania. Kwasu octowego dolewa się zaś tylko w takiej ilości, żeby po oziębieniu utworzył tylko cieńką warstwę ponad zagotowaną gęstwą

Mąka pszeniczna w ten sposób badana okazuje barwę żółto-brunatną bez jakiegokolwiek odcienia czerwonego, mąka zaś żytnia przybiera ciemno purpurowe zabarwienie. Obie te reakcye barwe są przedstawione na tabl. II pod 1 (mąka pszeniczna 3) i pod 4 (mąka żytnia 2). Są to te same mąki, które bez dodatku kwasu octowego przedstawiają barwy oznaczone na tabl. I. 1 (mąka pszeniczna 3 = P3) i 4 (mąka żytnia 2 = Ż4). Na tabl. II podane są jeszcze rozmajte mięszaniny mąki a mianowicie pod 3, 8 i 9. Pasek II. 3. (po 50% Ż2 i P3) ~~[illegible]~~ okazuje jeszcze wyraźne czerwone zabarwienie, na pasku 9 (20% ŻO i 80% POO) zabarwienie jest słabsze, ale jeszcze dosyć wyraźne.

Pasek I. 8 ~~[illegible]~~ przedstawia zabarwienie mięszaniny mąki złożonej z 90% POO i z 10% ŻO, ~~w~~ której po działaniu samego chloroformu nie można spostrzedz już z całą pewnością odcienia zielonego. Jeżeli zaś osad poddajemy na działanie ~~[illegible]~~ kwasu octowego, to bezwątpienia udowodnić można odcień różowy — przedstawiony pod II. 8. Na pierwszy rzut oka mogłoby się zdawać, że w pasku II. 8 nie można się dopatrzeć odcienia różowego, aby się więc o obecności tego odcienia przekonać potrzeba przykryć białym papierem paski 9, 3, 4. W praktyce (w pojedynczy całkiem sposób) umieścić należy obok badanej niezaprzeczenie czystą mąkę pszeniczną, aby nabyć pewności o zabarwieniu różowem, czyli innemi słowy o dodatku mąki żytnej do mąki pszennej.

Jęczmień, Hordeum vulgare L.

Odpadki z jęczmienia używane na paszę otrzymują się przeważnie przy wyrobie pęczaku, kaszy i grysiku a przy rozbiorze uwzględnia się otręby jęczmienne, mąkę jęczmienną na paszę przeznaczoną i szlam jęczmienny.

Fig. 38.

Kilka komórek z naskórka i z włókien plewki jęczmiennej, obserwowane od powierzchni. Pow. 300 r. h wciśnięte krótkie włoski; s małe półksiężycowate komórki; f włókna.

Fig. 39.

Przybłonek plewki jęczmiennej, obs. od pow. Pow. 300 r. h rozmajte postacie włosków; st otwory szparkowe.

Rozmajte warstwy otaczające ciało mączyste jakoto skórka owocowa albo nasieniowa używane są przez niektórych badaczy za środek do rozpoznawania mąki jęczmiennej. Jeżeli w tem istnieją rzeczywiście jakie różnice w przeciwstawieniu do komórek innych zbóż, to są one przecież niedokładne po poddaniu ich na działanie kwasów i ługu, tak że stanowcze odróżnienie nie zawsze jest możebnem.

Bardzo charakterystycznemi zaś są dla jęczmienia w każdym produkcie mącznym zawarte części plewki zrośniętej z ziarnem, fig. 38, które są bardzo oporne na działanie kwasów i alkaliów i zwracają uwagę badacza nawet przy słabem powiększeniu przez swe piłkowane, ząbkami w siebie wchodzące, wydłużone komórki i przez pomiędzy niemi umieszczone jajowate, prawie kuliste, po dwie obok siebie stojące, półksiężycowate komórki krzemieniste.

Ponieważ te plewki ~~są~~ w swej budowie są bardzo podobne do plewek owsa, zatem przy rozstrzyganiu pytania jakości trzeba jeszcze zwracać uwagę na ziarnka skrobi, które chociaż są podobne w swej budowie do skrobi żytniej i pszenicznej,

Fig. 40. Skrobia jęczmienna. Pow. 300 r.

to przecież są od nich znacznie mniejsze a ~~wyróżniają się~~ ~~mało~~ od wielokątowych i ściśniętych ziarnek skrobi owsianej (odróżniają się znowu) tak bardzo, że w rozpoznaniu (ich) nie można się pomylić.

Owies, Avena sativa L.

Chociaż Mąka owsiana i jęczmienna mają (bardzo ~~rzadko używane do pieka-nia~~ małą wartość piekarską, mimo to zauważono niekiedy domieszkę mąki owsianej do mąki żytniej. Częściej (zaś) używa się obłuskanego owsa do wyrobu kaszy (grucy) i grysiku owsianego, równie jak i mąki owsianej przy wyrobie mączek pożywnych dla dzieci itp. Odpadki używane zaś na paszę noszą nazwę mąki owsianej białej, mąki owsianej czerwonej i otrąb owsianych.

Także Przy badaniu owsa są plewy (fig. 42) ~~takie~~ bardzo ważną odznaką, wyszczególniają się bowiem ~~takim~~ słabo-falistem odgraniczeniem pomiędzy pojedynczemi komórkami.

Pomiędzy temi komórkami występują małe półksiężycowate i ~~są~~ okrągłe komórki, z których (jakby z jakiego dołu zdają się) występować krótkie, wciśnięte, ostro zakończone włoski, mające szerokie wnętrze.

Naskórek okrywy owocowej, fig. 41, składa się z wydłużonych,

cienkościennych, gęsto porami przetkanych komórek, z których wyskakuje jeden, niekiedy dwa albo trzy włoski (od 2-3 mm długie), nie szersze zaś nad 0·023 mm, jednostajnie zgrubiałe aż do samego ostrowy ciągniętego szczytu.

Ziarnka skrobi są często złożone, podobnie jak u ryżu, ale w tej postaci bardzo nieliczne w porównaniu z ilością małych, wielokątowych ziarnek, stanowiących substancyę zasadniczą, w której dopiero rozmieszczone są jako wielkie, owalne lub okrągławe ziarnka. Pewna część ziarnek skrobi ma charakterystyczną wrzecionowatą postać.

Fig. 41.

Skórka nasieniowa i owcowa owsa. Pow. 160 r. fe naskórek o długich włosach; fm warstwa środkowa skórki owocowej; qu warstwa komórek poprzecznych; K komórki glutenowe.

Fig. 42.

Naskórej wewnętrznej plewki owsianej. Pow. 300 r. ep komórki naskórka są tutaj dłuższe i mają cieńsze ściany, odwrotnie jak u grzbietnej plewki; h komórki krzemieniste przekształcone w włosy; l półksiężycowate komórki.

Fig. 43.

Odosobnione komórki z plewki owsianej, Pow. 160 r. ep komórka naskórka z półksiężycowatą (l) komórką i z komórką krzemienistą (K); h jeden z dłuższych włosków z brzegu plewy; f włókno gładkie i włókno o brzegu haczykowatem.

Fig. 44.

Ziarnka skrobi owsianej. Pow. 300 r.

Ryż, Oryza sativa.

W handlach znajduje się już obłuskany ryż i od skórki owocowej oddzielony, i ~~jako taki~~ w tym stanie (jest w bardzo rozmaity sposób używany) ~~(znajduje najrozmaitsze zastosowanie)~~ do przyrządzania potraw. Plewy oddzielone przy łuskaniu są na paszę zupełnie bez wartości, srebrzysta skórka dopiero, nazywana mąką ryżową, używaną bywa do wypasania bydła.

Zdarza się jednak często, że te bezwartościowe plewy są sprzedawane albo same przez się jako mąka ryżowa, albo domięszane bywają w celach oszustwa do innych rodzajów mąki albo paszy.

Fig. 45.

Skórka srebrzysta z ryżu składająca się z skórki owocowej f, z skórki nasieniowej s i z komórek wężowatych leżących pomiędzy niemi sch. Pow. 300 r.

Fig. 46.

Przeźroczysty kawałeczek plewki ryżowej. Pow. 120 r.

Fig. 47.

Odosobnione części z plewki ryżowej. Pow. 300 r. f f, f2 komórki włókna z podskórka; h włos; ep komórka z naskórka; l półksiężycowata komórka.

Rozpoznanie mąki ryżowej samej przez się albo w mięszaninie z inną mąką nie przedstawia żadnych trudności, ponieważ tak same ziarnka skrobi, jako też cząstki tkanki mają tak charakterystyczne (cechy) ~~różnice~~, że przeoczenie tychże jest prawie niemożebnem.

~~Przedewszystkiem~~ W mące zawierającej ryżową mąkę, po zagotowaniu ~~jej~~ w kwasie i w alkali (znaleść można przedewszystkiem) ~~spotyka się~~ plewy ryżowe i to nawet w wielkiej ilości, jeżeli ~~mąka była gorszego gatunku~~ dodanym był gorszy gatunek mąki ryżowej.

Plewy ryżowe odznaczają się przedewszystkiem, fig. 46 i fig. 47 e p wyjątko szeroko rozciągniętemi, krótkiemi, pogarbionemi, silnie skrzemieniałemi komórkami naskórka, które są opatrzone długiemi po bokach umieszczonemi wypustkami wzajemnie [redacted] do siebie [redacted] przystającemi. Pod niemi i to w prawym kącie leżą wydłużone komórki podskórka, fig. 47 f f1 f2, które połączone są z komórkami naskórka przez wyrostki grzebieniowate, przystające do odpowiednich zagłębień, znajdujących się w graniczących z niemi komórkach.

Fig. 48. Ziarnka skrobi z ryżu. Pow. 300 r.

Charakterystyczną także jest właściwa okrywa nasieniowa ziarna ryżowego tz. skórka srebrzysta, fig. 45, którą pod mikroskopem ~~[illegible]~~ (~~wprost~~) bez wszelkiego (nawet przysposobienia badać można) ~~przygotowania~~; ~~[illegible]~~ ulega zaś zniszczeniu pod działaniem gorącego ługu potasowego.

Na miernie napęczniałej (od rozcieńczonego ługu potasowego) skórce rozpoznać można trzy warstwy, z których górna najwięcej podpada pod uwagę przez swe grubościenne porowate komórki o głęboko falowato pozaginanych ścianach poprzecznych.

Pomiędzy niemi w kierunku pod kątem prostym do nich leżą węże odpowiadające wewnętrznemu nabłonkowi skórki owocowej, które są wielokrotnie pozaginane, całkiem nie albo bardzo mało rękate, do 0·15 mm długie a na 0·005 mm szerokie. Dolna warstwa, będąca właściwą skórką nasieniową posiada pryzmatyczne komórki, często znacznie długie, zazwyczaj ściśle, bez przerw, z sobą połączone, które jednak niekiedy pozostawiają małe przestrzenie międzykomórkowe, znajdujące się pomiędzy zaokrąglonemi płaszczyznami końcowemi.

Ziarnka skrobi z ryżu, fig. 48, mają pewne podobieństwo do ziarn skrobi z owsa. W preparacie znajdzie można liczne, owalne, małe, wielokątowe ziarna skrobi obok wielkich brył, składających się z 2-100 pojedynczych ziarn.

Kukurydza, Zea Mais L.

Przeważnie większa część kukurydzy przerabianej bywa na skrobię, która znajduje rozliczne zastosowanie.

Fig. 49.

Warstwy okrywy z kukurydzy. Pow. 160 r. m warstwa środkowa; p miękisz gąbczasty; sch komórki węglowate; i-s warstwa wewnętrzna (odpowiada jej warstwie szklistej u innych roślin zbożowych); K warstwa glutenu.

Fig. 50.

Plewka kukurydzy od powierzchni. Pow. 160 r. p tkanka zasadnicza; e-p naskórek o dużych pojedynczych włoskach H i o krótkich łatwo odpadających 1-3 komórkowych włoskach h; * ślady powstałe po odpadnięciu włosów.

Fig. 51.

Owalne części z warstwy środkowej z plewy kukurydzy.

Rozpoznanie mąki kukurydzianej i odróżnienie jej od innych gatunków mąki jest bardzo łatwe, ponieważ ziarnka skrobi z kukurydzy są pojedyncze, wielkie, 5-6 kątowe, albo okrągło kątowate, o średnicy 16-22 mm, o wielkiem, często promienistem zagłębieniu, fig. 52.

Niekiedy w zmielonych przetworach z kukurydzy znajdują się jeszcze i

plewki, fig. 50, które [redacted] się składają z dwóch bardzo delikatnych przeźroczystych skórek.

Zewnętrzna skórka, utkana z niezgrubiałych komórek, mających faliste zarysy dźwiga na sobie włosy dwojakiej postaci. Jednokomórkowe, bardzo długie, jednostajnie zaostrzone włoski tworzą szczęsy na ~~p~~ brzegu plewki, chociaż znachodzą się jeszcze licznie i na całej powierzchni.

Nie tak licznie, jak te długie jednokomórkowe włosy, znajdują się krótkie, tępo zakończone dwu- do trzykomórkowe włosy, które często odpadają i pozostawiają po sobie łatwe do rozpoznania ślady, znajdujące się pomiędzy komórkami naskórka.

Fig. 52. Ziarnka skrobi z kukurydzy. Pow. 300 r.

Warstwy okrywy z kukurydzy, fig. 49, od [redacted] różniają się od odpowiednich jej ~~takich samych~~ skórek owocowych reszty zbóż bardzo nieumiarowem utkaniem miękkiszu gąbczastego. Przedstawia się on prawie jako nierozwikłana, poplątana masa o wielokrotnie rozgałęzionych komórkach, mających polipowate wypustki. Na tej warstwie komórek są poprzecznie ułożone węże, którą są z sobą wzajemnie i dosyć widocznie połączone.

Tatarka, Polygonum Fagopyrum L.

Tatarka ~~jest owocem~~ jest owocem jednorocznej rośliny należącej do rodziny rdestowatych, Polygonaceae, uprawianej przeważnie na piaszczystych, wrzosowatych gruntach. Owoc po oddzieleniu go od skórki owocowej,

używanym bywa do przyrządzania niektórych potraw.

Do nasienia przylegają tu i owdzie cząstki skórki owocowej i (wskutek) ~~za~~ (tego znajdują się też i w mące.) ~~stają przez to zmięszane z mąką~~. ~~[illegible]~~ Otręby (odpadające przy mieleniu) używane bywają na paszę same przez się albo też ~~[illegible]~~ w mięszaninie z inną paszą. Postać komórek skórki owocowej uwidacznia fig. 53. Bardzo charakterystycznemi są komórki naskórka zewnętrznego, przedstawione pod o, których powierzchnie odznaczają się siatką utworzoną przez krzyżujące się paski.

Fig. 53.

Odosobnione części skórki owocowej z tatarki. Pow. 160 r. p (u dołu) komórki miękkiszu; f włókna z podskórka; o komórki zewnętrznego, e p wewnętrznego naskórka; p (u góry) włókno miękkiszowe z jednej wiązki naczyniowej; s p małe spirody.

Fig. 54.

Warstwy skórki nasieniowej z tatarki. Pow. 300 r. o zewnętrzna, e p wewnętrzna skórka nasieniowa; pomiędzy temi gąbczasty miękkisz m; K komórki glutenu.

Żółto brunatna skórka nasieniowa tatarki, fig. 54, mielona zazwyczaj wraz z ziarnem, składa się od zewnątrz z wielkich, płaskich, falisto buchtowatych komórek, pod któremi rozściela się miękkisz złożony z gwiazdkowato rozgałęzionych komórek, zawierających żółtą pierwoszczę.

~~[illegible]~~

Ziarnka skrobi z tatarki są małe okrągławe albo kątowate, o średnicy 0·004 – 0·006 mm i często ułożone w laseczkowate skupienia.

Fig. 55. Ziarnka skrobi z tatarki.

Od podobnych skrobi tj. ryżowej i owsianej odróżnia się skrobia z tatarki ~~przez~~ wielkością pojedynczych i postacią złożonych ziarnek skrobi. Skrobia z tatarki posiada jeszcze jąderko, które rzadziej się znajduje w skrobi z ryżu i z owsa. Ryżową mąkę w mące tatarczanej rozpoznaje się z wszelką pewnością po skórce srebrzystej, należącej do ryżu (fig. 45).

Mąka ziemniaczana.

W celu otrzymania mąki ziemniaczanej ~~[illegible]~~ wysusza się się same przez się ziemniaki i po wysuszeniu miele na mąkę. Handlowy przetwór noszący nazwę „mąki ziemniaczanej" ~~nie jest~~ często nie jest czystą mąką ziemniaczaną.

Fig. 56. Skrobia ziemniaczana. 300 r. pow.

Mąka ziemniaczana a raczej skrobia ziemniaczana dodawaną jest w wielu razach do konserw służących za pożywienie; do mąki ziemniaczanej dodają ~~[illegible]~~ fabrykanci niekiedy pewną ilość mniej wartościowych gatunków mąki wz. skrobi zbożowej.

Budowa i postać wielkich ziarn skrobi ziemniaczanej jest tak różną od wszystkich używanych u nas gatunków mąki, że rozpoznać je można w każdym wypadku. Skrobia ziemniaczana zawiera jednak i małe ziarnka, które nie wyróżniają się niczem od skrobi pszenicznej

żytniej i jęczmiennej.

Zwiększenie się ilości małych i soczewkowatych ziarn obok typowych postaci innych rodzajów skrobi nie może ujść uwagi ~~tylko~~ w obec znaczniejszej domieszki innych gatunków mąki.

Mąka pszeniczna zdradza się przez wielkie dośrodkowe ziarna skrobi. Dodaną mąkę żytnią rozpoznać można po wielkiej ~~ilości~~ ilości promienisto rozszczepionych, wielkich ziarn skrobi żytniej. Skrobia roślin strączkowych odznacza się postacią bobowatą i charakterystycznemi rysami podłużnemi ~~(fig. 61)~~ (fig. 61).

Inne swojskie mąki i skrobie, które dodawane być mogą do skrobi ziemniaczanej, składają się po większej części z złożonych i kątowatych ziarnek, podczas gdy skrobia ziemniaczana składa się przeważnie z małej ilości małych ziarnek, które prócz tego są jeszcze kuliste.

Nasiona roślin strączkowych.

Przez Dra C. Böhmer'a.

(Niżej podane obrazy są wyrysowane przez Dra C. Böhmer'a (obecnie właściciela dóbr Rodziewice) w czasie Jego pobytu przy stacyi doświadczalnej w Monasterze w Westfalii i udzielone z grzeczności autorowi niniejszego Dzieła.)

Nasiona roślin strączkowych odróżniają się tem od innych zbóż, że w składzie swym zawierają azot. Łubin i bób zawierają prócz tego więk-

sze ilości tłuszczu. Na paszę bywają przeważnie używane groch, bób i odpadki z nich, rzadziej zaś wyka, łupin i zapsawka, a z soczewicy jedynie tylko odpadki.

Nasiona roślin strączkowych rozpoznaje się pod mikroskopem po nerkowatych ziarnkach skrobi (groch, bób, wyka, soczewica), po grubościennych palisadowych komórkach, po właściwie ukształtowanych słupowatych komórkach, po zewnętrznej skórce listka zarodkowego i po kropkowanych, silnie zgrubiałych komórkach listków zarodkowych leżących w pobliżu przestrzeni międzykomórkowych. W paszy wytrawianej w różnych sieczkach i w ten sposób przygotowanej do mikroskopowego badania [redacted] obserwować można pod mikroskopem zlepki (konglomeraty) utworzone z pojedynczych komórek i z warstw komórek leżących na sobie lub obok siebie. Odpowiednio do swego położenia przedstawiają one najrozmajtsze obrazy. Często nie spostrzega się ich tak jak są przedstawione na rysunkach a mianowicie z boku tz. na przekroju poprzecznym nasienia, lecz jako obraz w kierunku podłużnym widziany od obwodu [redacted], do środka nasienia. W tem położeniu komórki palisadowe i komórki słupowate i skórka zewnętrzna listków zarodkowych dają ważne wskazówki do odróżnienia pojedynczych gatunków nasion roślin strączkowych.

[redacted]

Kształt skrobi podobny do siebie zresztą u wszystkich roślin strącz-

kowych przedstawionym jest na fig. 61 (skrobia z soczewicy).

Groch, Pisum sativum L. 200 r. pow.

Fig. 57.

Przekrój podłużny.

1. Komórki palisadowe. 2. Komórki słupowate. 3. Komórki miękkiszu. 4. Wewnętrzny przybłonek. 5. Zewnętrzna skórka listka nasienia. 6. Tkanka liścieniowa. a skóreczka (cuticula). b błony kropkowane. c zgrubienie przestrzeni międzykómórkowej. d ziarnka skrobi.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Pod mikroskopem zwracają na siebie uwagę grubościenne wydłużone palisadowe komórki (długie na 100 μ), kropkowane błony tkanki liścieniowej zawierające ziarniste, nerkowate ziarnka skrobi (30-40 μ) i słupowate komórki (2). (p. obrazy z przekroju poprzecznego komórek słupowatych fig. 58 i fig. 62 przy Vicia i Lupinus.) Jeżeli rozchodzi się o udowodnienie tożsamości gatunku nasienia strączkowego używanego na paszę, to dokładne wskazówki w tym razie dają długość, grubość i postać komórek palisadowych, światło i zacysy komórek słupowatych i grupowato nieforemnie utworzone, w wszystkich kierunkach poprzecznie rozciągające się, w proteinę obfitujące komórki naskórka z listków zarodkowych. Palisady tych i innych roślin strączkowych posiadają wspólną własność silnego załamywania światła, są odporne na chemiczne czynniki i na

przekroju podłużnym, poniżej zewnętrznej odgraniczającej płaszczyzny dozwalają rozpoznać tz. linię świetlną.

Bób, Vicia Faba major pow 200 r.

Fig. 58.

Przekrój podłużny.

1. Komórki palisadowe. 2. Komórki słupowate. 3. Miękkisz. 4. Wewnętrzna przyskórnia okrywy nasieniowej. 5. Naskórek liścieni. 6. Tkanka liścieniowa. a skóreczka. b linia świetlna. c warstwa palisadowa w dolnej części przecięta. d dolna, e górna, f średnia część warstwy słupowatej.

Poprzeczne obrazy do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Ułożenie komórek bobu jest takie same jak w grochu, komórki bobu posiadają jednak w ogóle silniejszą budowę. ~~[illegible]~~ Listwowate zgrubienia palisadów (długich na 140 μ) zanikają przy dolnym, do komórek słupowatych zwróconym końcu i ustępują miejsca brunatnemu barwikowi. Komórki słupowate (2 d e f) mają podobnie jak u grochu potrójne zarysy. Wielokomórkowa tkanka listka zarodkowego okryta jest naskórkiem, którego poprzecznie wydłużone komórki mają na przekroju poprzecznym, odmiennie jak inne rośliny strączkowe odgraniczające płaszczyzny o zarysie ~~[illegible]~~ wybitnie falistym.

Wyka, Vicia villosa pow 200 r.

Fig. 59.

Przekrój podłużny.

1. Kómórki palisadowe. 2. Kómórki stupowate. 3 Miękkisz okrywy nasieniowej. a i b linie świetlne. c barwik.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Kómórki wyki odróżniają się od kómórek soczewicy delikatniejszą budową, budowa ich w ogóle zaś odpowiada zupełnie budowie innych nasion roślin strączkowych. Wąskie laseczkowate palisady dozwalają rozpoznać na przekroju podłużnym na samym obwodzie leżące brodawkowate wzniesienia i mniej wyraźną podwójną linię świetlną; ciemno zabarwione odmiany wyki zawierają żółto brunatny barwik. Na przekroju poprzecznym zwraca na siebie uwagę szerokie światło u kómórek stupowatych.

Soczewica, Ervum Lens L. pow. 200 r.

Fig. 60.

Przekrój podłużny.

1. Kómórki palisadowe. 2. Kómórki stupowate. 3. Miękkisz okrywy nasieniowej. 5. Naskórek z liścieni. 6. Miękkisz liścieni.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Na przekroju soczewicy spostrzedz można faliste wzniesienie leżące na obwodzie ozdobnych kómórek palisadowych (długich na 40 μ, szerokich na 6 μ). Kómórki stupowate mają na przekroju poprzecznym tylko podwójne zarysy i są 5-6 boczne. Liścienie otoczone są warstwą składającą się z kó-

mórek poprzecznie wydłużonych, których ściany są nieprzerwanie lecz falisto pozaginane. Skrobia znajduje się w listkach zarodkowych (fig. 61).

Fig. 61.

Skrobia z soczewicy 300 r. pow. (Podług Möller'a.)

Żółty Łubin, Lupinus luteus pow 200 r. (fig. 62.)

Silnie rozwinięte palisady okrywy nasieniowej u żółtego Łubinu wyróżniają się przez podwójne faliste zagięcia w części podstawowej. Także grube komórki słupowate o wąskiem wnętrzu odróżniają się swą budową o tyle od bobu i grochu, że w podstawowej części nie mają żadnych znacznych wygięć i dlatego na przekroju poprzecznym dozwalają rozpoznać tylko dwa zarysy: górne wygięcie i trzon komórki słupowatej.

Warstwa glutenowa, otaczająca listki zarodkowe zwraca na siebie uwagę przez równe w średnicy i centkowane komórki. Wewnątrz wielkoporowatych błon listków zarodkowych znajdują się ~~[illegible]~~ zamiast skrobi tylko ziarnka proteiny.

Zaprawka szorstka, Soja hispidum 200 r. p. (fig. 63.)

(Podług Hanausek'a.)

Warstwa palisadowa zaprawki składa się z małych komórek (długich na 60 μ), które są mniejsze od poniżej leżących komórek słupowatych. Komórki słupowate są wyjątkowo promienisto rozszerzone i dlatego można je też często widzieć na przekroju ~~[illegible]~~ poprzecznym w namoczonych nasionach.

Odznaczają się one silnie zgrubiałemi ścianami ~~[illegible]~~ podłużnemi i cieńkiemi ścianami poprzecznemi. Zdaje się, że wypustki w formie kapiteli znajdujące się przy obu końcach są za mało wykształcone. W miękkiszu listków zarodkowych znajdują się przeważnie ziarnka proteiny i tłuszcz.

Fig. 62. Łubin.

Przekrój podłużny.

1. Komórki palisadowe. 2. Komórki stupowate. 3 Miękkisz okrywy nasieniowej. 4. Wewnętrzny nabłonek. 5. Naskórek listków zarodkowych. 6. Miękkisz listków zarodkowych. a skóreczka. b linia świetlna. c barwik. d wiązka naczyniowa. e ziarnka proteiny.

Przekrój poprzeczny z odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Fig. 63. Zaprawka.

Przekrój podłużny. 1. Komórki palisadowe. 2. Komórki stupowate. 3. Wewnętrzna i zewnętrzna warstwa miękkiszu. 4. Szkliste paski. 5. Naskórek liścienia. 6. Miękkisz liścienia.

Pozostałości po fabrykacyi oleju.

Przez Dra C. Böhmer'a.

(Fig. 84 wyjęte jest z dzieła Möller'a: „Mikroskopie etc.", a fig. 86 wykonał Dr. M. Schneider.)

Tylko niektóre nasiona olejne i pozostałości po oddzieleniu z nich oleju tj. makuchy, cenione wysoko przeważnie jako środek używany na paszę, badane były

dotychczas pod mikroskopem. Z rzadszemi pozostałościami nasion olejnych jak z kwi, migdałów orzechów włoskich i laskowych, nasion ogórkowych, tytoniu, kminku, anyżku, kopru, puchowca zachodnio-indyjskiego, Eriodendron anfractuosum itd. nie robiono do dziś mikroskopowych badań w celu wykrycia ich w paszy. O tyle więc rozdział ten jest niezupełnym. Jednak można się zupełnie obejść bez mikroskopowych obrazów tych pozostałości, ponieważ one jako pasze rzadko się znachodzą i rzadko są używane do zafałszowania innych rodzajów paszy. W danym przypadku jednak potrzeba zrobić w celach porównawczych odpowiednie preparata z odnośnych nasion.

Wskazówki odnoszące się do przysposabiania nasion w celu badania ich pod mikroskopem podane są powyżej.

Pozostałości z nasion lnianych, Linum usitatissimum L.

Nasiona lniane dostarczane bywają albo całe wz. w stanie sproszkowanym albo też jako makuchy całe lub sproszkowane tj. nasiona oddzielono olej albo przez wypraszowanie albo zapomocą chemicznych rozczynników. Mąka lniana i odtłuszczone odpadki są cenione nietylko dlatego, że są nader pożywne, lecz także przeważnie z względu ich dietetycznego działania i z tego powodu są droższe od innych nasion i odpadków olejnych. Podlegają zatem dosyć często rozmaitym zafałszowaniom a do tego celu służyć mogą otręby, zepsuta mąka żytnia albo zepsuta pasza, mąka ryżowa, odpadki od fabrykacyi skrobi kukurydzianej, łupki kakaowe, wreszcie inne makuchy jak z bukwi, mi-

dałów ziemnych, nasion rącznikowych itp.

Inne zafałszowania mogą być mineralnego pochodzenia; tu-
taj należy także woda w ilości aż do 23%. Podczas mięszania mąki lnianej al-
bo makuchów lnianych [redacted] daje się czuć niekiedy woń k-w-a-s-u s-i-n-o-
w-o-d-o-w-e-g-o, którą spowodować może większa lub mniejsza ilość amyg-
daliny [redacted] znajdującej się w samych nasionach lnianych.

Przy rozstrzyganiu o czystości [redacted] lub zafałszowaniu mąki lub makuchów lnianych potrzeba
uwzględniać, że nasiona lniane zawierają prawie zawsze naturalne zanieczysz-
czenia wynoszące 3-8 a niekiedy i do 50%.

Aug. Völcker znalazł w nasionach lnu z Bombaju (w zwy-
kłym towarze tj. średniej dobroci) 4·5% [redacted] i (w doborowym ziarnie) 1·75%, [redacted] w lnie z nad Morza Czarnego w trzech próbkach 12, 19 i 20%, z Odesy
12·5%, z Morskańska 7%, w najlepszym lnie z Petersburga 3%, w [redacted]
pośrednim 41%, w gorszym 43·5% w najgorszym 70%, w lnie z Rygi 35% i
w gorszym 42-49·5% innych nasion i nieczystości.

Fig. 64.

Przekrój podłużny. 1. Komórki z szlamem. 2. Komórki miękkiszowe. 3. Komórki sklerenchymatyczne. 4 i 5. Ściśnięte warstwy okrywy. 6. Warstwa barwika. 7. Endosperma. a przestwory międzykomórkowe. b ziarnka proteiny. c krople oleju.

Przekrój poprzeczny z odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

~~[illegible]~~

Z tego wynika, że w makuchach lnianych wz. w mące lnianej znaleść można mniejsze lub większe ilości obcych składników i że w takich razach nie można przypuszczać umyślnego zafałszowania. Do zwykłych zanieczyszczeń należą nasiona rodzajów kapusty, gorczycy, rdestu, dalej nasiona szparagów, kąkolu, babki, lnianki i różnych traw itd. Rozchodzi się zatem przeważnie o rodzaj i ilość zanieczyszczeń, tj. czy mąka wz. makuchy są lniane są zafałszowane czy też czyste.

W celu mikroskopowego badania rozdziela się mąkę wz. zmielony makuch przez odsiewanie na dwie części, odsianą część bada się na skrobię, część grubszą pozostałą na sicie wytrawia się w kwasie i w ługu i potem wyszukuje się w niej ~~[illegible]~~ tusek należących do innych nasion. Niektóre odłamki okryw nasieniowych rozpoznać można w odszlamowanym osadzie już zapomocą lupy.

W każdym razie pod mikroskopem spostrzedz można (fig. 64) wielokątowe na przekroju poprzecznym komórki zawierające śluz (1), dalej komórki miękkiszowe (2) rozdzielone wielkiemi przestrzeniami międzykomórkowemi, koliste i ściśnięte promienisto tak, że wnętrze (światło) przedstawia się jako szparka, i komórki sklerenchymatyczne (3) żółto brunatne, grubościenne, klinowato w siebie wchodzące, kształtem podobne do włókiem, ściśle zroś-

896 ziarn rdestu wschodniego, Polygonum lapathifolium,
212 " bławatka, Centaurea Cyanus,
92 " pszenicy, Triticum vulgare,
240 " szczawiu, Rumex acetosa,
400 " komosy białej, Chenopodium album,
544 " kanianki włoskiej, Cuscuta epithimum,
56 " rdestu wężownika, Polygonum Bistorta,
124 " rolnicy łąkowej, Sherardia arvensis,
40 " lnu, Linum usitatissimum,
36 " przetacznika ożankowego, Veronica Chamaedris,
56 " babki lancetowatej, Plantago lanceolata,
80 " roszponki, Valerianella i
28 " z rodzaju życicy, Lolium.

Najczęściej znachodzą się rodzaje gorczycy i p-s-z-o-n-a-k-u, Raphanus Raphanistrum, który nieraz umyślnie bywa dodawanym i w ostatnich czasach sam przez się wyprasowywanym a makuchy z niego otrzymane noszą nazwę makuchów bez bliższego oznaczenia jakości albo też makuchów rzepakowych.

Wobec tego, że makuchy rzepakowe ~~[illegible]~~ mają same przez się smak ostry, ponieważ zawierają olejek gorczyczny, to smak ~~[illegible]~~ nabiera tem większej ostrości, gdy do nasion domięszaną jest jeszcze gorczyca; ilość o-

nięte, obok siebie i na sobie ułożone. Komórki sklerenchymatyczne się swem utkaniem zbitem, swą ciemną zawartością, porowatemi zgrubieniami i że na przekroju poprzecznym przedstawiają się jak laseczki. Wreszcie osobliwy obraz przedstawiają jeszcze 4-5 boczne komórki barwikowe zrośnięte z endospermem leżącym pod barwikiem: Zawierają [redacted] ciemnobrunatny barwik i przedstawiają się tak, jakby leżały w siatce utworzonej z wielokątowych komórek endospermy leżących powyżej i poniżej nich; ściany ich są przetkane delikatnemi kanałami porowatemi. Parenchymatyczna endosperma i liścienie zawierają liczne ziarnka proteiny i kropelki oleju. Ziarnka skrobi znajdują się tylko w niedojrzałych nasionach. W makuchach lnianych znajdują się zawsze nasiona czosnaczka, odłamki z różnych rodzajów rdestu, kąkol, tasznik, lnianka, mączyniec i trawy łąkowe; nie powinny jednak przenosić w ogóle 2-5%.

Pozostałości z nasion rzepaku letniego i zimowego.

Makuchy czyli odtłuszczone pozostałości z nasion rzepaku letniego Brassica Napus oleifera, rzepaku zimowego, Br. Napus hiemalis, rzepaczku, Br. campestris równie jak z nasion rzepy, Br. Rapa oleifera zawierają zazwyczaj wiele zanieczyszczeń. R. Heinrich znalazł w 100 kg makuchów rzepakowych:

400 ziarn kąkolu, Agrostemma Githago,
3680 " złocienia, Chrysanthemum segetum,

olejku gorczycznego oznacza się według sposobu podanego na str. 254. Makuchy tego rodzaju ~~[illegible]~~ są przyczyną biegunki albo porzucenia itp., nadają mleku smak ostry itp. Nasiona poleju nadają mleku smak rosnkowaty. Według Crispo inny rodzaj zafałszowania polega na tem, że makuchom tego rodzaju, mającym barwę ciemnoczerwoną przywróconą zostaje barwa pięknie zielona przez dodanie do nich wapna.

Wykrycie zanieczyszczeń składających się z wszelkich gatunków nasion gorczycowych a jeszcze więcej odróżnienie pojedynczych rodzajów Brassica jest bardzo trudne z powodu podobieństwa anatomicznej ~~[illegible]~~ budowy nasion gdyż z wyprasowanych albo roztartych i rozgniecionych pozostałości nie można otrzymać przekrojów nasion, lecz zaledwie obrazy z naskórka okrywy owocowej i nasieniowej.

W celu odróżnienia posłużyć mogą poniżej podane obrazy.

Rzepak zimowy, Br. Napus hiemalis pow. 200 r.

Rodzaje Brassica posiadają od innych nasion bardzo wyróżniającą się ~~[illegible]~~ lecz między sobą bardzo podobną budowę warstw komórkowych. Wnętrze nasienia czyli liścienie składają się przeważnie z bezbarwnych komórek miękkiszowych, które napełnione są proteiną i kropelkami oleju, po części palisadowo rozciągnięte i mają jednakową średnicę. Równie podobnie przedstawiają się bezbarwne szeregi komórek (5) i (6) fig. 65, które otaczają listki zarodkowe i dają się oddzielać wraz z okrywą nasieniową. W obu tych rodzajów ko-

mórek wyszczególnia się tylko jedno lub dwurzędowa, gęsto ziarnkami proteiny i kropelkami tłuszczu napełniona warstwa glutenowa (5), składająca się z grubościennych, na przekroju poprzecznym wielokątowych komórek. Warstwa barwikowa składa się z jednego ~~lub~~ do trzech rzędów brunatnych, tabliczkowatych komórek.

Do rozpoznawania nadaje się najlepiej brunatna warstwa laseczkowa (3). Rozpada się ona na dwie części, na górną złożoną z bardzo cienkich ścian i na dolną o grubych ścianach. ~~[illegible]~~ Przez namoczenie rozdziela się łatwo jedna część od drugiej i górna na przekroju poprzecznym okazuje się jako gęsta bezbarwna siatka; dolna składa się z 5-6 bocznych, żółto, brunatnych wielokątów, które odpowiednio do długości i położenia laseczek przedstawiają się w rzepaku jako obciągnięte zaledwie dostrzegalnym cieniem siatkowatym. W celu lepszego zorjentowania się należy zbadać jeszcze przekrój podłużny.

W nasionach rzepaku wszystkie laseczki okazują się na przekroju podłużnym jednako długie a światła komórek są, odmiennie jak u innych rodzajów Brassica, tak szerokie a nawet niekiedy szersze od bocznych ścian podwójnych. W nasionach rzepy długość laseczek jest rozmajtą, przez co na przekroju poprzecznym powstaje obraz dosyć wyraźnej siatki i zarazem światła komórek są węższe od bocznych ścian podwójnych. Dwie warstwy komórkowe przedstawiające się na przekroju podłużnym jako cienka skórka rozróżnić się dają na przekroju poprzecznym na naskórek składający się ~~[illegible]~~ z 5-6-bocznych

wielokątowych komórek i na 2-3 rzędów poprzecznie tabliczkowato ułożonych cieńkościennych komórek miękkiszowych.

Fig. 65.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek, 2. Warstwa miękkiszu. 3. Warstwa laseczkowata. 3'. Cieńkościenna część tejże. 4. Warstwa barwikowa. 5. Zewnętrzna, 5. wewnętrzna warstwa endospermy. a światło komórek naskórka. b kropelki oleju. c ziarnka proteiny.

Przekrój poprzeczny z odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Rzepak letni, Br. Rapa annua 200 r. p.

Budowa komórek u nasion rzepaku letniego jest prawie podobną do budowy komórek Br. Napus; odmienną jest tylko warstwa laseczkowata. Długość komórek laseczkowych (fig. 66) [redacted] zmniejsza się umiarowo w pewnych odstępach, wskutek czego warstwa na przekroju poprzecznym znajdująca się ponad dłuższemi laseczkami okazuje się niewyraźnie siatkowato zacienioną. Równocześnie promieniste ściany komórkowe są tak zgrubiałe w środkowej albo podstawowej części, że światło komórek prawie zanika, nigdy jednak nie dosięga średnicy ścian podwójnych.

Fig. 66.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. 2. Warstwa miękkiszu. 3. Warstwa laseczkowata. 4. Warstwa barwikowa. 5. Zewnętrzna, 6. wewnętrzna warstwa endospermy.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Kapusta ogrodowa, Brassica oleracea pow. 200 r.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. 2. Miękkisz. 3'. Cieńkościenna część laseczek. 3. Warstwa laseczkowata. 4'. Warstwa oddzielająca poprzednie od 4. warstwy barwikowej. 5. Zewnętrzna, 6. wewnętrzna warstwa endospermy.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Budowa komórek u Br. oleracea jest bardzo podobną do budowy Br. Napus i Rapa. Laseczki są jednakowo długie, boczna niezgrubiała część ścian komórkowych jest bardzo krótka, zaledwie dostrzegalna na przekroju; charakterystycznemi są jeszcze wysokie, silnie w wodzie pęczniejące komórki na skórka.

W celu rozpoznania rozdzielić można ~~na trzy grupy~~ nasiona kapust, gorczyc i czosnaków na trzy grupy:

I. grupa: brak rysunku siatkowatego, światła komórek odznaczone czarnemi liniami:
gorczyca ~~biała~~ polna, Sinapis arvensis.

II. grupa: brak albo niewyraźnie zarysowana siatka, światła komórek laseczkowatych przeźroczyste:
rzepak letni, Br. Napus oleifera,
kapusta ogrodowa, Br. oleracea,
kapusta czerwona, Br. glauca,

kapusta brukselska, Brassica Dichotoma,
biała gorczyca, Sinapis alba.

III. grupa: rysunek siatki odznaczony bardzo wyraźnie. Światła komórek przeźroczyste tylko wewnątrz zagłębionych oczek siatki:
gorczyca czarna, Br. nigra,
pszonak rolowy, Raphanus Raphanistrum,
indyjski rzepak, Br. ramosa.

Pozostałości z orzechów ziemnych; orzacha podziemna,
Arachis hypogea L. pow. 200 r.

Makuchy orzachowe otrzymuje się obecnie po największej części już z obłuskanych nasion. Pojedyncze odłamki okrywy owocowej dostają się jednak nieraz do makuchów i bardzo łatwo można je poznać po wydłużonych zdrewiałych komórkach. Makuchy orzachowe nie rzadko zawierają wielkie ilości włosów z worków używanych do wyprasowywania, dlatego nie znajdują chętnych nabywców i bardzo słusznie, gdyż włókna spowodowywać mogą zatkanie albo stwardzieliny w kiszkach. Z tego też powodu gospodarze chętniej nabywają mąkę albo makuchy otrzymane przez wyprasowanie lepszych gatunków nasion orzachy w workach wełnianych.

Nasiona orzachy bywają prasowane i na zimno i na gorąco. Makuchy wyprasowane na gorąco mają często czerwonawy odcień udzielony im na gorąco z okrywy nasieniowej czerwonej.

Nasiona przywożone z północnej Senegambii (Rufisque, Kapor, Galam) uważane są za najlepsze, ~~[illegible]~~ rosnące więcej na południe aż do wysp Bissagos (Gambia, Kazamanze, Buma) są średniej dobroci, poślednie zaś z puszczy Sierra Leone (Lagos).

Niekiedy do ~~[illegible]~~ całej ilości makuchów nasion orzechowych dowiezionej koleją — szczególniej z Marsylii — czuje bydło pewną odrazę; w takim razie otrzymane są one z zepsutych, nierozgatunkowanych owoców. Cohn i Eidam rozpoznali ~~[illegible]~~ następujące z drobnoustrojów znajdujących się w makuchach orzechowych:

1. żółty, w Europie nie znachodzący się Aspergillus, zbliżony bardzo do Aspergillus flavus, który w Japonii znachodzi się na ryżu.

Fig. 68.

Przekrój podłużny okrywy nasieniowej orzecha ziemnego.

Przekrój listka zarodkowego orzechy. Skrobia.

(Z wodą gotowane.)

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego

1. Naskórek. 2. Warstwy wiązek naczyniowych. Wewnętrzny naskórek.

4. Listki zarodkowe. f pory. g skrobia. h olej. i ziarnka białka.

A ziarnka skrobi. 1a stwardniałe komórki zawierające czerwono-brunatny barwik. b wiązki naczyniowe z skrętkami.

Wzmiankowany Aspergillus występuje w takich masach, że po 48-60 godzinach tworzy zupełnie żółty kożuch na mące z makuchu orzechowego rozrobionej z wodą).

2. czarny Aspergillus (Aspergillus niger ?), który występuje pomiędzy poprzednim w czarnych pojedynczych plamach. Jeżeli mąkę zarobi się z wodą i utrzymuje się ją w stanie wilgotniejszym niż pod 1. to na miejscach suchych tworzą się ~~[illegible]~~ powyżej wzmiankowane ~~[illegible]~~ grzybki a na wilgotniejszych miejscach gęsta murawa

3. składająca się z grzybka podobnego do Mucor stolonifer (także Rhinopus nigricans), którego zarodki znaleźć można niekiedy w pierwotnej mące.

4. wiele innych rodzajów Mucor w mniejszej ilości jak np. Mucor circinellus i i.

Z grzybków rozczepkowych Cohn i Eidam z wszelką pewnością oznaczyć mogli Bacterium i Micrococcus.

Anacker donosi o przypadku napadu kolek i diaryi przy tuczeniu makuchami orzechowemi. Makuchy te miały zawierać obok grzybków także i olejek r-g-c-z-n-i-k-o-w-y i k-r-o-t-n-i-o-w-y. Prócz zafałszowania rącznikiem stwierdzono także zafałszowanie mąką r-y-ż-o-w-ą i ~~[illegible]~~ t-r-o-c-i-n-a-m-i.

Fig. 69.

(Po wygotowaniu z KOH.) Miękkiszowa warstwa środkowa okrywy nasieniowej.

Wydłużone, odosobnione komórki z torebki owocowej orzechy.

(Podług Benecke'go.)

Poprzeczny przekrój wewnętrznego naskórka okrywy nasieniowej.

Podług Holdefleiss'a (d-o-b-r-e) makuchy orzechowe można dobrze potem rozpoznać, że ~~[illegible]~~ grubo sproszkowane rozrabiają się łatwo z wodą i ~~[illegible]~~ w wysokiem naczyniu zmięszane z małą ilością roztworu jodowego ~~[illegible]~~ przybierają piękne niebieskie zabarwienie; ~~[illegible]~~ z-e-p-o-u-t-e orzechy, w których skrobia już się rozłożyła nadają sieczy brudno zielonego zabarwienia i ciecz trwale mącą.

Makuchy orzechowe rozpoznaje się łatwo po naskórku okrywy (fig. 68 1a), która niedotyka zupełnie nasienia i w wielkiej ilości znajduje się w pozostałościach z łuskanych owoców w skutek tego, że jest delikatną i kruchą. Składa się on z piramidalnych komórek zwróconych szczytem do wnętrza nasienia, których podstawa widzialna na przekroju poprzecznym tworzy ~~[illegible]~~ nieumiarowe sześcioboki, grzebieniowato porowato zgrubiałe i zawierają barwik czerwony pomiędzy przerwami. Przez namoczenie naskórek ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ można łatwo naskórek oddzielić od miękkiszu (2) gębczastego, leżącego pod nim a przetkanego licznemi spiraliami. Wewnętrznem zakończeniem okrywy jest bezbarwna ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ szklista skórka (3). Miękkisz listków zarodkowych odznacza się tem, że zawiera okrągłe ziarnka skrobi, podobne do ziarnek skrobi zbożowej, które barwią się również na niebieskowo od roztworu jodowego.

Pozostałości z nasienia bawełny, Gossypium herbaceum L. pow. 200 r.

Mąkę z makuchów bawełnianych otrzymuje się po największej części przez rozdrobnienie i przesianie amerykańskich makuchów (z obłuskanych nasion), przyczem oddziela się z nich resztki okryw nasieniowych i resztki bawełny, które znajdują się często w makuchach. Mimo to ~~[illegible]~~ wiele odłamków okrywy nasieniowej przechodzi jeszcze do mąki, w której rozpoznać je można zapomocą mikroskopu.

Tylko egipskie nasienie bawełny, które łatwo oddziela się od ~~[illegible]~~ słabo przyczepionego puchu, nie bywa w Niemczech obłuskiwane, lecz wyprasowane ~~[illegible]~~ wraz z okrywą.

Makuchy bawełniane podlegają łatwo zepsuciu, ponieważ zawierają wielką ilość proteiny i tłuszczu; mają też szkodliwie i trująco działać u jałówek i cielnych krów, które nawet porzucają przy zadawaniu im tej paszy.

Nie jest jednak stanowczo dowiedzionem, czy nasienie bawełny zawiera ~~[illegible]~~ ciało trujące podobne do alkaloidu tubinowego, czy też skutkiem nieumiejętnego przechowywania nasion wz. makuchów tworzą się pod wpływem drobnoorganizmów właściwe trujące ciała, które podobne skutki wywołują.

W każdym razie przy zadawaniu tych makuchów potrzeba zachować pewną ostrożność; nie można ich zadawać krowom cielnym, a ~~[illegible]~~

innym krowom ~~[illegible]~~ początkowo tylko w małych, ~~[illegible]~~ stopniowo w co-
rach w większych ilościach a w każdym razie tylko na sucho.

Badanie mąki bawełnianej.

Wykrycie drobnoustrojów, pleśni itd. w mące bawełnianej przeprowadza się w sposób podany powyżej przy makuchach.

~~[illegible]~~ Budowa nasienia wyjaśnioną jest na następujących rysunkach.

Fig. 70. Przekrój podłużny.

1. ~~[illegible]~~ Nasada włosków bawełnianych. 2. Warstwa wiązek naczyniowych. 3. Sześcienne komórki. 4. Palisadowe komórki. 4. a (fig. 71) Palisadowe komórki od obwodu nasienia 4. b (fig. 71) Palisadowe komórki widziane od środka nasienia. 5. Warstwa okrywy. 6. Brunatna warstwa białka. a zbiór wiązek naczyniowych z skrętkami. b brodawna żywiczna. c (fig. 71) jama oddechowa. d (fig. 71) włos bawełniany.

Także i w paszy przysposobionej z obłuskanych nasion znajdują się liczne resztki okrywy nasieniowej, z której natychmiast pod mikroskopem rozpoznać można warstwę włosową i komórki palisadowe. Żółte komórki włosowe (1. i d fig. 71), maczugowate, opierające się bardzo cieczom chemicznym są wyraźnie uwarstwowane, wypełnione ciemno-brunatną treścią, i, po ~~[illegible]~~ zniszczeniu barwika zapomocą odczynników chemicznych, okazują się na przekroju poprzecznym jako wielokątowe, niekiedy około wspólnego środka ~~[illegible]~~

[redacted] tj. jamy oddechowej ugrupowane komórki. Z niemi jest ściśle zrośnięta czarnobrunatna warstwa wiązek naczyniowych (2) i poniżej leżące bezbarwne wz. żółtawe kubiczne komórki (3). Po namoczeniu [redacted] słupowate palisady leżą obok siebie w wiązkach i odznaczają się silnym połyskiem, silnem zgrubieniem u cieńszego końca i żółtemi punktami w 2/3 cz. ich wysokości, w którem to miejscu widać szparkowate wnętrze tj. światło. Charakterystyczne części znajdują się także w tkance liścieniowej. Pomiędzy wielokątowemi, ku wewnętrznej powierzchni listków zarodkowych rozciągającemi się komórkami miękkiszowemi leżą czarne, nawet zapomocą lupy dające się rozpoznać brodawki żywiczne, które w zgęsz. kwasie siarkowym rozpuszczają krwisto-czerwoną barwą.

Fig. 71.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Pozostałości z nasion Łogowej, Sesamum indicum pow. 200 r.

Makuchy Łogowe używane w Niemczech otrzymują się przeważnie z białych nasion Łogowej, Sesamum indicum; rzadziej używane są brudno fioletowe lub czarniawe nasiona Łogowej wschodniej, Sesamum orientale, albowiem makuchy z nich otrzymane są uważane za mniej pożywne i skutkiem tego nie są tak na targach poszukiwane jak makuchy z białych nasion.

Fig. 72.

Przekrój poprzeczny.

1. a przekrój poprzeczny komórek naskórka białej, 1. b czarnej łogowy, przy c ziarnka proteiny i gruczoły z szczawianem wapniowym.

Przekrój podłużny.

1. Komórki naskórka napełnione brunatnym wz. czarnym barwikiem. 2. i 3. poniżej leżący bezbarwny miękkisz. 4. przy d napęczniały, ziarnkami proteiny i tłuszczem napełniony, grubościenny miękkisz endosperma. 5. Cienkościenny miękkisz listków zarodkowych zawierający przy e kubiczne, przy f pryzmatyczne komórki.

Makuchy łogowe bywają niekiedy fałszowane makuchami makowemi, przyczem oba rodzaje nasion zmięszanemi bywają przed wyprasowaniem, aby z jednej strony do oleju makowego ~~[illegible]~~ cennego jako olej jadalny domięszać olej łogowy mający mniejszą wartość, tak z drugiej strony znów, aby do bardzo poszukiwanych makuchów łogowych dodać mniej używane ~~[illegible]~~ makuchy makowe. W makuchach łogowych znajdowały się niekiedy także makuchy rzepakowe i rącznikowe.

Prócz tego w makuchach łogowych znaleziono liczne zarodki pleśni, laseczniki i bakterye.

W okrywach nasieniowych znajduje się wiele szczawianu wapniowego który przy wypasaniu makuchów ma podług okoliczności złe skutki wywierać.

Listki zarodkowe i endosperma łogowej ~~[illegible]~~ składają się z mało wyróżniającego się i charakterystycznego miękkiszu, który utworzony jest z bezbarwnych

częścią ściśniętych, częścią kubicznych i częściowo pryzmatycznych komórek. Zatem w pozostałościach łogowych ma przy oznaczaniu tożsamości jedyną wartość tylko naskórek. Na przekroju poprzecznym charakteryzuje się on kulistemi zbiorami w 5-6 bocznych ~~[illegible]~~ komórkach, składającemi się z ziarn, albo z dośrodkowo promienisto ułożonych słupów szczawianu wapniowego, delikatnie zaś porowata błona tych komórek u czarnej łogowy otoczona jest treścią czarno-brunatną. Zbiory te występują wyraźnie dopiero pod wpływem bardzo rozc. ługu sodowego; muszą one znikać za dodaniem rozc. HCl a nie zmieniać się od zgęsz. kwasu octowego.

Pozostałości z ziarn palmowych, z olejowca gwinejskiego, ~~[illegible]~~ Elaeis guineensis, pow. 200 r.

Makuchy palmowe otrzymuje się z ziarn pestkowca afrykańskiej palmy, olejowca gwinejskiego, Elaeis guineensis i z palmy mającej czarne nasiona, olejowca czarnojądrowego, El. melanococca; pestka B (fig. 73) otaczająca ziarno waży 4/5 całego ciężaru owocu; ona obfituje bardzo w włókna (około 70%) i zawiera małą ilość proteiny (3%); przymieszkę pestek do makuchów można łatwo wykryć przez oznaczenie włókien drzewnych, które w czystych makuchach palmowych znajdują się w ilości nieprzekraczającej 18-23%.

W ten sam sposób wykryć można przymieszkę odpadków z pestki owocu słoniorośli wielkoowocowej, Phytelephas macrocarpa, nazywanej także roślinną kością słoniową, pestka bowiem zawiera małą ilość tłuszczu (1-2%), mą-

tą także ilość proteiny (4-5%) a bardzo wiele włókien drzewnych (70-75%), chociaż niektóre rozbiory wykazują mniejszą ich ilość.

Ziarna palmowe bywają odtłuszczane częściowo przez wypraszowanie, częściowo zaś zapomocą chem. rozczynników; ziarna ~~[illegible]~~ olejowca gwinejskiego zawierają 7-11% tłuszczu, a ziarna drugiej palmy tylko 2-4% tłuszczu; tłuszcz wypraszowany nie jełczeje tak prędko, jak tłuszcz wydobyty zapomocą rozczynników chemicznych.

Budowę ziarn palmowych przedstawia fig. 73.

W wszystkich karmach palmowych znajdują się bardzo oporne, zgrubiałe, porowate, ciemnobrunatne krzemieniste komórki B', należące do pestki otaczającej ziarno; one ~~[illegible]~~ wraz z bezbarwnemi a ciemnobrunatną treścią wypełnionemi komórkami nasienia (2) ~~[illegible]~~ są przyczyną zabarwienia ciemnych cząstek, które nawet ~~[illegible]~~ (nieuzbrojonem okiem odnaleść można w wszystkich mąkach z ziarn palmowych. Ich obecność obok żółtobrunatnych, centkowanych, poprzecznie rozszerzonych komórek (1.) dozwala wnioskować, że pozostałości zawierają ziarna palmowe albo orzechy kokosowe. Do dokładniejszego rozstrzygnięcia posłużyć może budowa endospermy. Tkanka jej składa się z węzłowato zgrubiałych, na 5μ grubych, pryzmatycznych, pod okrywą nasieniową równą średnicę mających komórek miękkiszowych, w których przy silnem powiększeniu spostrzedz można wyraźne centki; zawierają one wiele proteiny i tłuszczu, kryształy tłuszczowe ~~[illegible]~~ odna-

leść zaś w nich można z wielką trudnością.

Fig. 73.

Przekrój podłużny. 1. i 2. Warstwy okrywy nasieniowej. 3. Endosperma.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego. B'. komórki pestkowca.

A. owoc palmy. B. pestka. C. nasienie.

Pozostałości z orzechów kokosowych, Cocos nucifera pow. 200 r.

Palma kokosowa hodowana na wybrzeżach i pustkowiach w krajach południowych, na wyspach Oceanu Spokojnego dostarcza włókien owocowych, oleju kokosowego używanego do potraw i do wyrobu sztucznego masła i pozostałości po wyprasowaniu oleju tj. makuchów (tz. Kopca), które są szczególniej cenione jako karma dla dojnych krów. Makuchy te prawie nie bywają fałszowane a to zapewne z względu łatwego rozpoznania; tłuszcz zaś jełczeje bardzo łatwo.

Fig. 74.

a zewnętrzna skórka owocowa. b włóknista warstwa mięsa owocowego. c wewnętrzny pestkowiec. d nasienie. e endosperma nasienia. f wydrążenie (wypełnione mlekiem kokosowem w świeżym owocu).

Fig. 75.

Przekrój poprzeczny. 1. i 2. warstwy okrywy nasieniowej.

Przekrój podłużny. 3. endosperma. c komórki krzemieniste.

Przekrój poprzeczny okrywy nasieniowej.

Budowa komórek orzecha kokosowego (fig. 75) odpowiada budowie ziarn palmowych (fig. 73). Komórki endospermy mają [redacted] na 3 μ grube ściany komórkowe i zawierają pomiędzy ziałkami proteiny wiązki składające się z kryształów kwasu tłuszczowego.

Pozostałości z nasion słonecznikowych, Helianthus annuus L. pow. 200

Makuchy otrzymane z ziarn słonecznika, Helianthus annuus L. są po większej części bardzo zbite i z tego powodu bardzo trwałe. Z gotującą się wodą dają szlamistą oleistą masę, która ma posiadać działanie dietetyczne podobne do [redacted] ciągnącego się śluzu zawartego w nasionach lnianych; podług Dammann'a zawierać mają niekiedy alkaloidy [redacted] do makowcowych podobne, które odurzająco działają.

Fig. 76.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek; a włosy na naskórku, przy b podwójne. 2. Warstwa miękkisza znajdująca się pod naskórkiem. 3. Wiązki sklerenchymatyczne. 3'. Tkanki podobne do [redacted] promieni rdzeniowych. c smołowaty barwik. 4. Cienkościenny miękkisz. d wiązka naczyniowa. Fig. 77 N 5. i 6. Warstwy okrywy owocowej. e wiązka naczyniowa okrywy owocowej. 7. Wielokątowe komórki endospermy.

Budowa komórek podobną jest bardzo do budowy maziczki i olejarki. Okrywę owocową ziarna słonecznika rozpoznaje się po barwnym naskórku, obsianym licznemi jednokomórkowemi, zwykle po dwa obok sieb

stojącemi włosami. W porowatym miękkiszu (2) zawartym jest smołowaty barwik, przez który na przekroju poprzecznym przeświecają podobne do szyldkretu wiązki sklerenchymatyczne. W wewnętrznym miękkiszu leżą komórki tyka i drzewne, równie jak i wiązki naczyniowe zawierające naczynia spiralne.

Fig. 77.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Jeżeli rozchodzi się o rozpoznanie pozostałości niezawierających okrywek owocowych, to w tym wypadku rozstrzygać ~~mogą~~ może miękkisz gąbczasty (5.) i (6.) przetkany wiązkami naczyniowemi spiralnemi.

Pozostałości z nasion maku, Papaver somniferum L. pow. 200 r.

Fig. 78.

Przekrój podłużny.

1.-4. Okrywa nasieniowa. 5 i 6. Miękkisz endospermy i zarodka.

1. Naskórek. 2. Komórki klinowate. 3. Porowaty miękkisz. 4. Warstwa barwnika. a komórki warstwy zachodzące jedna za drugą barwikowej. b. listewki.

(M) Nasienie maku; powiększone.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Ponieważ nasiona maku uprawiane bywają w kilkunastu odmianach mających rozmaite ~~odmianach~~ barwy (białe, czarne, szare, niebieskie, żółte itd.) to odpowiednio do tego makuchy makowe mają też rozmaitą barwę i są przeważnie białe, czarniawe i szaro-niebieskawe.

Białe odmiany są u nas obecnie bardzo pospolite. Makuchy makowe a szczególnie pochodzące z tureckiego albo indyjskiego nasienia działają mniej lub więcej narkotycznie (usypiająco), dla tego też ze względów ostrożności używają się ich tylko na karmę dla tucznego bydła. Z względu na mały popyt są dosyć tanie i dla tego rzadko zafałszowane bywają. Często jednak są bardzo spleśniałe a przeważnie wtenczas, jeżeli się je zdaleka sprowadza.

Anatomiczna budowa nasienia jest następująca:

Nad tabliczkowatemi, ziarnistą treścią wypełnionemi komórkami miękkiszowemi występują listewkowate wzniesienia, które wężykowatemi linijkami łączą się w kwadratowe figury i są powodem delikatnego unerwienia na nasieniu (M.). Druga warstwa utworzoną jest z wydłużonych bezbarwnych albo brunatnych, silnie w siebie klinowato wchodzących komórek. Na poprzek tychże leżą porowate, na przekroju poprzecznym czółenkowate komórki miękkiszowe. Czwarta warstwa utworzoną jest z ziarkowato porowatych, u czarnych odmian brunatno-czerwonym barwikiem napełnionych, wielokątowych komórek tabliczkowatych, które tu i owdzie jedna na drugą zachodzą i dla tego na przekroju poprzecznym mają wejrzenie kilkorzędowej warstwy.

Wielokątowe komórki jądra nasienia, napełnione są tłuszczem i ziarnkami proteiny.

Pozostałości z nasion konopnych.

Cannabis sativa L. pow. 200 r.

Nasienie konopne bywa przed prasowaniem cokolwiek prażone, dla tego makuchy mają wejrzenie ciemne; niekiedy są też mniej więcej zwęglone. Ulegają łatwiej spleś-

Fig. 79.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek.

2. Warstwa wiązek naczyniowych.

3. Palisady.

4. 5 i 6. Warstwy okrywy nasieniowej i endospermy.

nieniu, ~~niżeli~~ od innych makuchów. Być może że właśnie dla tej właściwości łatwego pleśnienia powodują biegunki, porzucenie itp.

Pozostałości z nasion konopnych posiadają charakterystyczne cechy w 1, 2, 3 i 4 warstwie komórkowej. Naskórek składa się z buchtowato-gwiazdkowatych, mniej lub więcej silnie zgrubiałych, bezbarwnych rogowato-stwardniałych komórek, które są przetkane licznemi delikatnemi porami i swemi buchtami zachodzą polipowato jedna na drugą. Po ich dolnej stronie leżą liczne spiralne wiązki naczyniowe ułożone w miękkiszu zawierającym chlorofil, ~~które~~ i te powodują delikatne, gołem okiem dostrzegalne unerwienie okrywy (H). Palisady (3)

Fig. 80.

(H) Nasienie konopne. Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

na przekroju podłużnym są węzłowato zgrubiałe, okazują wyraźne uwarstwowanie i na przekroju poprzecznym po dostatecznem namoczeniu przedstawiają się jako gwiazdki ~~wato~~ o okrągłem świetle (lumen) a ząbkowate ich wypustki zachodzą za siebie jak kółka zębate. Całkiem do nich podobne komórki posiadają pewne gatunki rdestu i niektóre inne nasiona, dlatego dla rozpoznania trzeba jeszcze zbadać zieleń (chlorofil) zawierające porowate komórki (4)

należące do
okrywy nasieniowej, które na przekroju poprzecznym leżą w szeregach obok siebie i są ząbkowato odgraniczone.

Pochodzi z nasion **olejarki**, *Guizotia oleifera* L. pow. 200 r.

Pochodzi z nasion **olejarki** podobne są nasionom do starych rzepakowych albo rzepowych makuchów, z którymi też posiadają jednaki skład chemiczny. Do wyróżnienia jednak służyć mogą blaszkowate fioletowo czarne części okrywy nasieniowej, które takie i w makuchach są widoczne. Te makuchy są u nas dotychczas bardzo rzadko na karmę używane.

Warstwy komórkowe nasion **olejarki** posiadają z pomiędzy używanych nasion podobieństwo tylko do nasion mazierki i słonecznika.

Fig. 81.

Okrywa owocowa.
Okrywa nasieniowa.
Endosperma.

Przekrój podłużny.

1.–4. Okrywa owocowa. 4. i 5. Okrywa nasieniowa. 6. i 7. warstwy endospermy. a fioletowo-czerwony, b czarno-brunatny barwik.

Nasienie

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Właściwe nasienie **olejarki** są nagie, poprzecznie do kierunku ich długości rozszerzone, fioletowo-czerwonym albo czerwono-żółtym barwikiem napełnione komórki na-

skórka, które ją silnie wyróżniają od ~~tę samą nazwę noszących~~ noszących tę samą nazwę porowatych kómórek okrywy owocowej u maziczki. Wiązki sklerenchymatyczne trzeciej warstwy składają się z kómórek mających wązkie światło i nadają ~~[illegible]~~ pod barwikiem leżącej części okrywy owocowej na przekroju poprzecznym po nad nim leżącym kómórkom miękkiszowym wejrzenia szyldkretowego. W pozostałościach niezawierających okryw owocowych stwierdzić można tożsamość nasion olejarki po zgrubiałych kómorkach na kształt wieńca, należących do okrywy nasieniowej (4), na przekroju poprzecznym buchtowato-gwiazdkowatych, które w zasadzie można widzieć w połączeniu z tabliczkowatemi, czterobocznemi kómórkami pierwoszczy (6) z endospermy.

Pozostałości z nasion maziczki siewnej,

Madia sativa L. pow. 200 r.

Pozostałości z nasion maziczki, rośliny swojskiej w Chili i w Kalifornii, znachodzą się u nas rzadko. Roślina, uprawiana dawniej na próbę także i w Niemczech, jest gruczołowata i lepka, ma woń nieprzyjemną i ~~ma być~~ jest podobno trującą w stanie nawet zielonym.

Fig. 82.

Okrywa owocowa.

Okrywa nasieniowa.

Endosperma.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. 2. Miękkisz. 3. Sklerenchyma. 3' Pasowaty miękkisz przebiegający na podobieństwo promienia rdzennego. 4. Komórki okrywy nasieniowej. a. barwik.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Pomiędzy charakterystycznemi, próżnemi, wieńcowato ugrubiałemi komórkami naskórka leży kilka szeregów podobnych komórek miękkiszowych, z których dolne zawierają barwik. Przez nieco na przekroju poprzecznym, przy obserwowaniu namoczonych preparatów przeświecają ugrubiałe komórki wiązek sklerenchymatycznych. Poniżej leżący miękkisz nie zawiera zupełnie wiązek naczyniowych.

Kilkowarstwowy miękkisz leżący na obwodzie nasienia, składający się z komórek tablicznowatych tworzy okrywę nasieniową. W endospermie leżą promieniście ułożone tablicznowate komórki zawierające proteinę i tłuszcz.

Makuchy lnianowe z nasion lnicznika siewnego, Camelina sativa L. pow. 200 r.

Fig. 83.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. 2. Warstwa tasiemkowata. 3. Warstwa barwikowa. 4. Zewnętrzna, 5. wewnętrzna warstwa endospermy. a. wężowate napęcznienie naskórka.

b. słoikowata błona wewnętrzna należąca do naskórka.

Przekrój poprzeczny do pojedyńczych numerów przekroju podłużnego.

Makuchy lnianowe znachodzą się bardzo rzadko z powodu ograniczonej uprawy

lnicznika; makuchy mają podobno sprowadzać abortus, nadawać mléku i masłu nieprzyjemnego posmaku; niechętnie też są pożywane przez zwierzęta. Być może jednak, że te własności zawdzięczają domieszce pewnych chwastów.

Nasienie lniankowe bywają używane do fałszowania nasion lnianych, ponieważ zawierają szlam w kómórkach naskórka; łatwo jednak można je odróżnić przy pomocy mikroskopu po długich, wężowatych napęcznieniach błon otaczających światło a należących do kómórek naskórka. Wreszcie charakterystycznemi są niskie brunatne, na przekroju poprzecznym ramkowate komórki należące do tz. warstwy laseczkowatej (2) które w środku okazują często kuliste nabrzmienia. Kómórki pierwoszczy (4) są bezbarwne, wypełnione tłuszczem i ziarnkami proteiny.

Nasienie rzerzuchy odróżnia się od nasienia lnicznika przez odwrotnie uszkowate wypustki u naskórka napęczniałego w wodzie, w wnętrzu zaś tej wypustki brakuje silnie odgraniczonej stożkowatej błony.

Pozostałości z nasion dwuguza trzyłatowego, Aleurites triloba Forst. (p. fig. 84.) pow. 200 ra.

Pozostałości z mięsistej torebki owocowej z Aleurites triloba, która wyprasowywaną bywa tak na zimno (na oliwę stołową) jak i na gorąco (na olej do świecenia), bardzo rzadko znajdują się w handlu. Ponieważ olej ma własności przeczyszczające, to to samo przypuszczać można o makuchach.

Makuchy z nasion dwuguza otrzymuje się z obłuskanych orzechów, znacho-

dzą się jednak w nich jak w makuchach palmowych i kokosowych resztki pestczaka otaczającego ziarno. Pestczak jest około 3-4 razy tak gruby jak warstwy pod nim leżące i składa się z bardzo twardych, wązkich promienisto ustawionych palisad o listewkowatych zgrubieniach. W miękkiszu okrywy nasieniowej wznoszą się wielkie, siatkowato podziurawione, kuliste kómórki z gruczołami zawierającemi szczawian wapniowy. Pomiędzy niemi a wielościennemi komórkami (4) napełnionemi ziarnkami proteiny, tłuszczem i krystaloidami leży miękkisz ściśnięty zawierający wiązki naczyniowe.

Pozostałości z nasion oliwnych, Olea europea L.

Śliwkowaty owoc drzewa oliwnego, Olea europea, zawiera w swoim mięsie olej, bardzo rozpowszechniony jako olej stołowy tj. oliwę stołową.

Makuchy oliwkowe, używane nie rzadko do zafałszowywania korzeni (w znaczeniu kuchennem), jak pieprzu itp. znachodzą się w handlu jako pasza jużto same przez się, jużto zmięszane z inną karmą.

Zewnętrzne otoczenie ziarna oliwnego składa się z pestki z resztkami mięsa owocowego, które zrośnięte z pestką nie daje się od niej dobrze oddzielić. Pestka jest wewnątrz wyścielona błoną, złożoną z kómórek o delikatnej skórce, które zwilżone wodą, okazują się niewyraźnie uwarstwowanemi i barwią się żółto pod wpływem kwa~~śniługu~~sów i alkaliów.

Ponieważ makuchy zawierają zawsze mniejsze lub większe ilości cząstek pestki a kómórki jej nie zmieniają swej postaci, więc stanowią cenną wskazówkę przy wykrywa-

niu ziarn oliwnych.

Fig. 84.

Przekrój nasienia dwuguza namoczonego w wodniku potasowym.

I. Listewkowato zgrubiałe komórki. 1. Ściśnięty miękkisz. 2. Siatkowato zgrubiałe komórki kuliste. 3. Warstwa wiązek naczyniowych. 4. Endosperma.

Fig. 85.

Tkanki zasadnicze ziarna oliwnego. Pow. 160 r.

m grubościenne komórki z środkowej warstwy pestki. a komórki włókna, towarzyszące wiązkom naczyniowym. i wewnętrzne komórki grubościenne, ~~pod niemi~~ śródbłonek en (Endothelium). p komórki z mięsa owocowego. ep naskórek okrywy nasieniowej z przeświecającym brunatnym miękkiszem. ea zewnętrzna warstwa endospermy. E tkanka listków zarodkowych. e tkanka zarodkowa. sp spiroidy z skórki nasieniowej.

Główna masa pestki składa się z krótkich, rozmajcie ukształtowanych grubościennych komórek, przetkanych licznemi kanałami porowatemi.

Od strony wewnętrznej są komórki rozszerzone, płaskie i mało zgrubiałe.

Nasienie rącznikowe, Ricinus communis L.

Nasiona rączniakowe nie są używane na karmę z tego powodu, że przeczyszczają i dodatnią narządy trawienia.

Składają się one z 24% łuski i 76% ziarna; ziarno zawiera 45-60% oleju, cynę i ciało podobne do glykozydów, które podobnie jak amygdalina, po zetknięciu z wodą powoduje wytworzenie się trującego ciała, mającego woń właściwą, które do dziś jeszcze nie jest bliżej zbadane.

Nasiona przez wyparowanie oddzielone od oleju aż do 10% oleju (pozostałości w nich) zawierają jeszcze te ciała, które są powodem drastycznego działania nasienia; zauważono bowiem, że po zadawaniu karmy zawierającej nasiona rączniakowe krowy zachorowywały się wśród objawów utraty apetytu, ubytku mleka, biegunki, zupełnej apatyi, zaktoconej przytomności i kurczów.

Wypasanie bydła na makuchach cynowych wedle zrobionych do dziś doświadczeń sprowadza najgorsze następstwa. W nowszych czasach przywożone one były z południowej Rosyi, zachodzi więc pytanie, czy będą używane na pasze same przez się, czy też dopiero po zmieszaniu z innymi makuchami.

Makuchy z ziarn niełuskanych mają wygląd ciemno-czarny podobnie jak makuchy z olejarki.

Skorupka komórkowa nasienia rączniakowego składa się z promienisto ustawionemi palisadami okrywy (1), pod którą leży miękiszowa skorupka, przekłuta licznemi grubemi naczyniami spiralnemi.

Fig. 86.

Przekrój podłużny, 150 r. pow. 1. Okrywa nasieniowa. 2. Skórki nasieniowej brakuje. 3. Endosperma z jądra nasienia.

Miękkisz z jądra nasienia (3). 300 r. pow. Namoczony w eterze i wyskoku. a naczynia spiralne skórki nasieniowej.

Odosobnione wydłużone komórki okrywy nasieniowej (1) pod wpływem eteru i ługu potasowego:

150 r. pow. 350 r. pow.

~~Poddając~~ Jeżeli makuchy rącznikowe poddą się na działanie kwasu azotowego i ługu potasowego, to szczególnie na siebie uwagę zwracają wydłużone, silnie zgrubiałe, w nasadowej części zaś wązkie komórki należące do okrywy nasieniowej.

Są one stosunkowo luźno z sobą połączone, tak że w preparacie mikroskopowym występują ~~po części~~ osobno albo w wiązkach. Przy silnem powiększeniu rozpoznać można w kolbowato zgrubiałych końcach bardzo wązkie światło i bardzo delikatnie ponacinane odgraniczenie części górnej.

Chwasty.

Przez Dr. C. Böhmer'a.

Pewne nasiona chwastów są stałemi towarzyszami odpadków zbożowych i ~~pozostałości~~ makuchów od fabrykacyi oleju, otrzymanych z bardzo małych nasion, ponieważ oddzie-

lanie ~~z nich~~ nasion chwastów jest bardzo mozolne. Poniżej podaję charakterystyczne cechy tych tylko chwastów, które znachodzą się najczęściej w karmie bydlęcej.

Gorczyca polna, Sinapis arvensis L. pow. 200 r.

Nasiona gorczycy są dla bydła szkodliwe, ponieważ zawierają eteryczny olejek gorczyczny. Makuchy pozbawione większej części olejku eterycznego nie są tak szkodliwe, i od czasu do czasu znajdują się ~~ofiarowywane~~ na targach jako pasza dla bydła ~~na paszę~~. Makuchy zawierają w sobie wielką ilość nasion gorczycznych spasać można tylko z bardzo wielką ostrożnością i przed zadawaniem należy je ogrzewać z letnią wodą przez pewien czas i ~~[illegible]~~ potem jeszcze zagotować w celu wydalenia olejku eterycznego.

Fig. 88.

Przekrój podłużny. Przekrój poprzeczny warstwy laseczkowatej.

1.–4. Okrywa nasieniowa. 1. Naskórek z napęczniałą kómórką a. 2. Miękkisz. 3. Warstwa laseczkowata. 5. Warstwa barwikowa. 5 zewnętrzna, 6 wewnętrzna warstwa endospermy.

Gorczyca polna odróżnia się od nasion z rodzaju Brassica przez wysokie, tabliczkowate, na sobie w szeregi ułożone kómórki naskórka. Do udowodnienia tożsamości posłużyć mogą małe, promieniste, lancetowate laseczki. Stosunek wysokości do długości nie jest znaczny, dla tego nie można spostrzedz żadnego cienia siatkowatego. Skutkiem środkowego zgrubienia bocznych ścian kómórkowych świa

tła kómórek są nieprzeźroczyste, a na przekroju poprzecznym występują one jako czarne kreski otoczone brunatnemi ścianami kómórek jakby nitkami gęstej siatki.

Pszonak rolowy, Raphanus Raphanistrum L. pow 200 r.

Fig. 87.

A. Przekrój poprzeczny.

a. Naskórek z napęczniałą kómórką a'; b poniżej leżące tabliczkowate kómórki z przestrzeniami międzykómórkowemi b'; c falisto ułożona warstwa laseczkowata, której na obwodzie leżący zewnętrzny koniec jest bardzo długi i cieńkościenny i dla tego, jak Fig. B przy b wskazuje, oddziela się od dolnej części; d podtem leżące, żółto zabarwione kómórki tabliczkowate; e warstwa endospermy z cieńkościennemi kómórkami miękkiszowemi f pod nią leżącemi; C. przekrój poprzeczny warstwy laseczkowatej jest bardzo wyraźnie posiatkowany, kómórki o małem ciemno zacienionem świetle skutkiem bocznego zacienienia, a w wymoczonej papce często prawie nawet niedorozpoznania z powodu przesunięcia się na bok górnej, cieńkościennej części.

Nasienie pszonaka najlepiej odróżnionem być może od podobnych rodzajów Sinapis i Brassica po małych światłach tych kómórek, przyczem równocześnie uwzględnić należy rysunek siatki.

B i C przekrój poprzeczny odnoszący się do trzech warstw obwodowych.

Nasienie pszonaka bywa często samo przez się wyprasowywane i znajduje się w handlu pod nazwą „makuchów" albo „makuchów rzepakowych." W prawdziwych makuchach rzepakowych, dalej w lnianych wz. nawet w mące lnianej znajduje się ono prawie zawsze jako naturalna domieszka. Anatomiczna budowa nasienia zgadza się w ogólności z budową nasienia gorczycy. Tych chwastów prawie nie można od siebie pod mikroskopem odróżnić a bardzo trudno od rodzajów Brassica. Najcharakterystyczniejszą odznaką jest pod C przedstawiona warstwa laseczkowata o bardzo małych światłach.

Biała gorczyca, Sinapis alba L. pow. 200 r

Fig. 89

Przekrój podłużny.

1. Naskórek (a napęczniała kómórka). 2. Warstwa miękkiszu. 3. Warstwa laseczkowata. 4. Skórka wewnętrzna. 5 i 6. warstwy endospermy.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Laseczki w przeciwstawieniu do laseczek innych rodzajów Brassica i Sinapis są bezbarwne albo żółtawo zabarwione, tylko w dolnej trzeciej części aż do połowy wysokości zgrubiałe, i z tego miejsca w postaci wężykowatych nitek zbiegają do kollenchymatycznie zgrubiałych kómórek. Przygniecione nitki zakrywają na przekroju poprzecznym światła bezbarwnych kómórek i niedozwalają rozpoznać siatkowania. Kómórki naskór-

ha na przekroju podłużnym kwadratowe, uwarstwowane, nabrzmiewają w wodzie wysoko, mają skrzydłowate ścianki a na przekroju poprzecznym przedstawiają się jako wielobok o 5-6 ścianach.

Czarna gorczyca, Brassica nigra Koch (Sinapis nigra L.) pow. 200 r.

Nad brunatno czarnemi komórkami tłuszkowatemi spostrzega się na przekroju poprzecznym wyciśnięty rysunek wielkiej siatki, spowodowany przez nitkowate wydłużenia łuseczek, rozchodzących promieniście pomiędzy cienkościenne wielkie komórki miękiszowe (2). Tylko rysunek może posłużyć do odróżnienia nasion czarnej gorczycy rosyjską gorczycą (Sinapis juncea), albo pszonakiem (Raphanus Raphanistrum) jako też i rzepakiem. Rosyjską gorczycę rozpoznaje się po jaśniejszem ubarwieniu łuseczek. Inne nasiona rozpoznać można na przekroju podłużnym. Nasienie pszonaku zawiera nad łuseczkami dwuszeregową warstwę grubościennych komórek miękiszowych, czarna gorczyca tylko jeden szereg cienkościennych prawie kulistych komórek, u rzepaku brakuje zupełnie długich, nitkowatych wydłużeń u łuseczek.

5-6 boczne wysokie, tabliczkowate komórki naskórka są podobnie jak u białej gorczycy lecz u pszonaku, opatrzone delikatnemi kanalikami porowemi.

Fig. 90.

Przekrój podłużny.

1.-4. okrywa nasienna. 1. Naskórek. 2. Miękisz.

3. Warstwa łascerkowata. 4. Warstwa barwikowa. 5 zewnętrzna, 6 wewnętrzna warstwa endospermy.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Przekrój poprzeczny warstwy łascerkowatej.

Nasienie kąkolu, Agrostemma Githago L. pow. 200 r.

Nasienie kąkolu zawiera, przeważnie w okrywach nasiennych znachodzącej się ostro działającej alkaloid „a-g-r-o-s-t-e-m-m-i-n-ę" i wreszcie ostrą trującą substancyę „g-i-t-a-g-i-n-ę", alkaloid podobny do saponiny. Wykazanie jego obecności w kąkolu jest zatem często bardzo ważnem.

Kąkol trafia się przeważnie w zbożach czystych i pośledniejszych, w których zdradza się nawet makroskopowo przez swe czarne, nerkowato kuliste okrywy nasienione; na nich spostrzedz można pod lupą na ślimakowatych zagięciach (ustawione rzędem) małe garby. One tworzą czarnobrunatny naskórek okrywy nasiennej; na powierzchni której rozpoznaje się przy pomocy mikroskopu nierówne brodawki. Na przekrojach podłużnym i poprzecznym charakteryzują się te wyniosłości przez warstwy przebiegające równolegle do buchtowatej falistej granicy okrywy.

Fig. 91.

Przekrój poprzeczny naskórka (1).

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. A i A' garbiki. a Brodawki

Przekrój poprzeczny do odpowiednich

na tych garbikach. b uwarstwowanie. 2. i 3. Warstwy miękkiszu. 4. Komórki z skrobią. 5. Ziarnka skrobi.

numerów przekroju podłużnego.

Pomiędzy licznemi warstwami promienisto ściśniętego miękkiszu spoczywają właściwe wrzecionowate ziarnka skrobi, które pod naciskiem rozpadają się na niezliczone, okrągłe kątowe, na 1 μ wielkie ziarnka skrobi.

Nasienie gwiazdnicy właściwej, Stellaria media L. 200 r. pow.

Komórki naskórka o kształcie gwiazdy morskiej są typowemi dla wielkiej liczby nasion roślin należących do rodziny gwoździkowatych.

Brunatny naskórek u Stellaria media pokryty jest licznemi, ostro odgraniczonemi brodawkami. Pod okrywą leżą wielościenne komórki, wypełnione drobniutkiemi ziarneczkami skrobi.

Fig. 92.

Przekrój podłużny.
1. Naskórek. 2. i 3. Warstwy miękkiszu.
4. Komórki zawierające skrobię.

Przekrój poprzeczny naskórka.

Nasienie babki, Plantago lanceolata L. 200 r. pow.

Fig. 93.

Przekrój podłużny.
(Komórki napęcznione od wodnika potasowego.)

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów

1. Naskórek. 2. Warstwa miękkiszu. 3. Warstwa barwikowa. 4. Endosperma.

Nasiona babki znajdują się w makuchach z małych nasion oleistych (rzepakowych, lnianych), również jak i w otrębach. Wskutek tego, że naskórek jest rogowaty i w wodzie pęczniejące nasienie jest prawie niestrawnem, a wyróżnia się przez małe porowate, silnie zgrubiałe i rogowato stwardniałe komórki endosperny i ponad niemi leżące komórki tabliczkowate, które zawierają treść brunatną.

Nasiona szczawiu pospolitego, Rumex acetosa L. 200 r. pow.

Małe, połyskujące, trójkanciaste nasiona szczawiu rozdzielają swoją łezkę rogowato stwardniałym, na przekroju poprzecznym gwiazdkowato kanciastym komórkom naskórka. Komórki te ułożone są pomiędzy połyskującą skórecznią a wielkiemi, silnie pęczniejącemi komórkami miękkiszu, które są wypełnione brunatno czerwonym barwikiem.

Fig. 94.

Przekrój podłużny.
1. Skórecznia. 2. Naskórek. 3. Warstwa barwika. 4. Miękkisz okrywy nasiennej. 5. Komórki glutenu. 6. Miękkisz zawierający skrobię. 7. Ziarenka skrobi.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Wielokątowe, niekiedy nieokrągłe ziarenka skrobi odznaczają się przez nakle-

śnięcia i mają podobieństwo do ziarn skrobi z tatarki i prosa i mogą być uważane także za skrobię ryżową albo owsianą, jak również za skrobię pochodzącą z rozmajtych chwastów.

Nasiona rdestu powojowego, Polygonum Convolvulus L. 200 r. pow.

Rodzaje rdestów są stałemi towarzyszami mąki lnianej, znachodzą się także często w makuchach rzepakowych jak również i w otrębach.

Makroskopowo odróżniają się one czerwonemi lub brunatno czarnemi, połyskującemi, blaszkowatemi okrywami owocowemi, które skupione po trzy naokoło nasienia tworzą trójkanciaste owocki. Swoją twardość zawdzięczają one promienisto ustawionym, na przekroju poprzecznym gwiazdkowato przedstawiającym się komórkom. Te komórki stoją u rdestu lancetowatego w postaci słupów naokoło szerokiego światła. U rdestu powojowatego rozwinięte są one maczugowato i okryte licznemi brodawkami na powierzchni okrywy. Komórki skrobiowate zawierają zbito jedne do drugich ściśnięte i dla tego wielokątowe ziarnka skrobi opatrzone zagłębieniem w środku (fig. 95).

Fig. 95.

Przekrój podłużny.

I. Okrywa owocowa. II. Okrywa nasieniowa. 1. Naskórek, a barwik, b brodawki na naskórku. 1'. Przekrój poprzeczny komórek naskórka. 2 i 3. Miękkisz zawierający barwik i garbnik. 6. Komórki glutenowe.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego

7. Komórki zawierające skrobię.

Nasiona rdestu lancetowatego, Polygonum lapathifolium, pow. 200 r.

Fig. 96.

Przekrój podłużny przez palisady, które są słupowato wykształcone i mają wielkie światło.

Nasiona tasznika właściwego, Capsella Bursa pastoris L. 200 r. pow.

Nasiona tasznika spotyka się często w makuchach lnianych i rzepakowych. Rozpoznaje się je po galaretowo pęczniejących, na przekroju poprzecznym w szeregu obok siebie leżących, prawie kwadratowych komórkach naskórka, pod którem prześwieca ciemniejszy miękisz i warstwa żółto brunatnych szczelnie na sobie ułożonych komórek tabliczkowatych. Te tabliczki odpowiadają łuseczkom w rodzaju Brassica i na przekroju podłużnym nasienia okazują na boki wzniesione brzegi (fig. 97).

Fig. 97.

Przekrój podłużny

1. Naskórek. 2. Warstwa miękiszu. 3 Warstwa łuseczkowa. 4. Warstwa barwikowa. 5 Zewnętrzna, 6. wewnętrzna warstwa endospermy. a światło w komórkach naskórka.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Nasiona tobołków polnych, Thlaspi arvense L. 200 r. pow.

Fig. 98.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. 2. Warstwa miękkiszu. 3. Warstwa laseczkowata. 4. i 5. Warstwa barwikowa. 6. Kómórki pierwoszczy. a listewkowate wzniesienia. 6. przestrzenie międzykómórkowe.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Znachodzi się razem z tasznikiem.

Nasienie tobołków polnych wyszczególnia się falowatym ~~przebiegiem~~ kierunkiem warstwy słupkowatej, przyczem długie laseczki w kierunku równoległym stopniowo się zmniejszają i znowu się zwiększają po dojściu do połowy swej długości. Z tych długich brunatno ubarwionych laseczek powstają listewkowate wzniesienia, które na przekroju poprzecznym wywołują ciemne linje. W rowkach pomiędzy niemi leżących wyraźnie występują grubościenne wielokątnie odgraniczone kómórki mające wązkie światło. Na przekroju podłużnym mają one wejrzenie pióra pawiego a to w skutek ich zaokrąglenia przy końcu zbliżonym do obwodu i barwnego zacienienia. Pomiędzy promienisto ściśniętemi

komórkami pierwotnemi dostrzedz można wyraźne przedzielenie między komórkowe.

Nasienie pieprzycy siewnej, Lepidium sativum. L. 200 r. pow.

Fig. 99.

Przekrój poprzeczny do odpowiednich numerów przekroju podłużnego.

Przekrój podłużny.

1. Naskórek. 2. Warstwa miękkiszu. 3. Łuseczki. 4. Warstwa barwikowa. 5. Zewnętrzna, 6. wewnętrzna warstwa endosperma. 6. napęczniała zewnętrzna, a, c, d wewnętrzna błona.

Nasienie pieprzycy odznacza się dwoma bardzo charakterystycznemi warstwami komórek. Bezbarwne, na przekroju poprzecznym sześciobocznie, wielokątowe komórki naskórka pęczniejąc mianowicie w wodzie i wyjątkowo tetwo nawet po bezwodnym prawie wyschnięciu, przyczem wewnętrzna ściana komórki otaczająca błona, przedstawia się jako smoczek. Czerwone brunatne łuseczki, podobnie jak u lnicznika ujmują ściany komórek jakby w ramki.

Nasiona pszeńca polnego, Melampyrum arvense L.

Nasienie pszeńca, chwastu bardzo uprzykrzonego na niektórych polach, są nad wyraz małe, przy staranném więc wyczyszczaniu zboża zupełnie się dostać nie mogą albo tylko pojedyńczo do produktów zbożowych.

Bardzo delikatna a mimo to opowna okrywa nasienna, z której składa się nawet większa część substancyi nasienia, wpływa możliwość nieoczyszczenia mąki na-

sieniem pszenicy.

Fig. 100. pow 160 r.

Przekrój podłużny nasienia. Przekrój poprzeczny naskórka.

W odpadkach na karmę przeznaczonych, które mogą zawierać ziarna składowe z pszenicy, poznaje się obecność tychże po ustawionych na promieniu, na przekroju poprzecznym 5-6 bocznych komórkach palisadowych i po leżących pod niemi, silnie porowato zgrubiałych, regularnie 5-6 bocznych komórkach okrywy, wypełnionych białkiem i tłuszczem.

Sporek polowy, Spergula arvensis L.

Cząstki składające nasienie sporka trafiają się nie zbyt rzadko jako zanieczyszczenia mąki, pszy a szczególniej nasienia lnianego.

Pow. 115 r. Fig. 101. Pow. 300 r.

Naskórek okrywy nasiennej sporka polnego z mieszkowatemi utworami (podług Beneckego).

Nasienie sporka polnego łatwo rozpoznaje swą obecność w mące albo w pszy (które w tym celu należy zwilżyć kwasem albo alkaliami) przez swe gwiazdkowate, prawie jedne na drugie ułożone komórki naskórka, w których pojedyńczo osadzonemi są właściwe mieszkowate twory. One (tu. trichoma) odpadają niekiedy i okazują się potem odrębnie w preparacie w swej właściwej postaci.

Trociny.

Trociny uważać należy jako bardzo ważne zafałszowanie pasty. Udowodnienie składników drzewa nie przedstawia żadnych trudności; można je nawet gołem okiem albo co lepiej przy pomocy lupy rozpoznać po żółtawych punktach, które na jaw wystę-pują po wsypaniu małej ilości substancyi na kroplę kwasu potasowego. Badając takie ciała pod mikroskopem można z pewnością czy są składnikami drzewa, a nawet czy są trocinami z drzew szpilkowych lub liściastych.

Fig. 102. Promienie zasadnicze Skanki drzewa szpilkowego. pow. 160 r.

t. tracheidy, p. miękkisz drzewny, m. promienie rdzenne (u góry) wiosny, m. promienie rdzenne (u dołu) wewnątrz (podług Möller'a).

Fig. 102 uwidacznia promienie zasadnicze Skanki drzewa szpilkowego jak się one pod mikroskopem przedstawiają.

Masa drzewna składa się po większej części z tracheidów i komórek promienia rdzennego; rzadziej zaś spotyka się Skankę miękkiszową.

Tracheidy czyli długie wrzecionowate, nierównie zgrubiałe, zamknięte komórki tem się charakteryzują u drzew szpilkowych, że na dwóch naprzeciw leżących ścianach mają jeden a rzadziej dwa szeregi wielkich podwójnie otoczonych centków. Ponieważ drzewa szpilkowe składają się w przeważnej części z tracheidów, z których pod mikroskopem napotyka się tylko cienkie mające te charakterystyczne centki, udowodnienie więc obe-

cności trocin z drzew szpilkowych jest stósunkowo łatwiejszem.

Promienie rdzenne poznaje się po tem, że wielkie tracheidy krzyżują się pod kątem prostym, odłamki zaś przedstawiają się kratkowato wypukłe. Budowa ich kómórek i ustawienie w promieniach rdzennych jest bardzo często różnem dla pewnych grup drzew szpilkowych, tak że podług nich rozpoznać można nawet gatunek drzewa. I tak na przykład rodzaje sosny (Pinus) rozpoznaje się po ząbkowato zgrubiałych i okienkowato pocentkowanych promieniach rdzennych; świerk (Picea) po tracheidach, które zamykają od góry i od dołu płaszczyzny promieni rdzennych składające się zresztą z miękkiszu. Kómórki promieni rdzennych u jodły (Abies) składają się tylko z tkanki miękkiszowej.

Te same składniki jak u drzew szpilkowych znajdują się także u drzew liściastych; prócz nich znajduje się jeszcze inna tkanka ~~pierwiastkowa~~ zasadnicza, która prawie stanowi całą masę, a mianowicie włókna drzewne w ścisłem tego słowa znaczeniu.

Rozpoznawanie kómórek włókien drzewnych przedstawiających się jako bardzo długie, silnie zgrubiałe włókna, których ściana przetkaną jest nielicznemi, pochyło ustawionemi szparami, nie dostarcza żadnej z charakterystycznych wskazówek, ponieważ wiele innych roślin posiada całkiem podobne tkanki zasadnicze.

Fig. 103. ~~Pierwiastkowa~~ Zasadnicza tkanka drzewa liściastego. Pow. 160 r.

p miękkisz drzewny, m kómórki promieni rdzen-

nych, b włókna drzewne, g naczynia.

Równie jak przy rozpoznaniu drzew szpilkowych tak samo i przy rozpoznaniu drzew liściastych rozstrzygającemi okolicznościami są tracheidy, które są gęsto obsiane miejscami podwójnie otoczonemi centkami o okrągłych, eliptycznych a często też wielokątnych rysach.

Komórki promieni rdzennych i miękkich są również charakterystycznemi dla drzew liściastych a to stosunkowo do ich ilości ukształtowania i rozdzielenia.

Wogólności stwierdzić jednak można, że w wiekiem drzew, komórki tak się w swych kształtach zmieniają, że o wiele trudniej jest odróżnić rodzaj drzewa w drzew liściastych, niżeli w drzew szpilkowych.

Mąka mięsna.

Fig. 104.

Włókna muskułów z mąki mięsnej.

A
Pod wpływem kwasu i ługu sodowego.
Pow. 120 r.

B
Pod wpływem samego kwasu.
Pow. 300 r.

Mąka mięsna otrzymuje się z wysuszonych i zmielonych porostałości po fabrykacyi wyciągu mięsnego.

Pod wpływem rozcieńczonych kwasów i ługu sodowego okazują się cząstki mięsa jako grupy luźno dotykających się włókien, albo jako nieprzezroczyste, grubsze kawałki, które rozstępują się przy słabem naciśnięciu tak, że dają taki sam obraz,

jaki przedstawia fig A.

Włókna te jeszcze charakterystyczniej wystąpują, jeżeli do badania przeznaczoną mąkę zwilży się tylko kwasem solnym albo azotowym. W skutek tego pojedyncze włókna oddzielają się bardzo delikatnie poprzecznie poprzerywane, jak to fig. B przedstawia.

Jest rzeczą naturalną, że w mące mięsnej nie mogą się znajdować ziarna skrobi.

Grzybki szkodliwe znajdujące się w paszach.

Zaraza ziemniaczana, Phytophthora infestans.

Z całego szeregu grzybków nitkowatych najwięcej niebezpiecznym dla gospodarstwa rolnego pasożytem jest Phytophthora infestans, zaraza ziemniaczana należąca do rodziny wrośloów Peronosporaceae.

Fig. 105.

Zaraza ziemniaczana na liściach.

A. Przekrój przez chory liść ziemniaka. m grzybnia zarazy ziemniaczanej wyrastająca w gąbkę przez otwór szparkowy s, przez u naskórek górny i przez o naskórek dolny blaszki liściowej: pow. 170 r. —

B część naskórka z szparkami ss, przez które nitki owoconośne wyrastają: pow. 200 r. — C gałązka nitki z zarodkiem: pow. 300 r.

— D dojrzała zarodnia: pow. 500 r. — E dojrzała zarodnia kiełkująca i wydająca młode rójki (: pływki :): pow. 400 r. — F dwie rozwinięte rójki. G z rójki powstały w spoczynku będący zarodek, kiełkujący przez wydłużanie się w strzępkę: pow. 400 r.

Fig. 106.

Zaraza ziemniaczana na bulwie.

Przekrój przez chorą bulwę, m m m nitki grzybni pomiędzy komórkami wypełnionemi skrobią. f f f nitki z przyszłemi zarodniami, będące dalszym ciągiem nitek grzybni. Pow. 150 r.

Zazwyczaj w lipcu i sierpniu spostrzedz można na liściach ziemniaków plamy początkowo żółte, z czasem brunatniejące, które w czasie słoty powodują, że dolna powierzchnia liścia wygląda jakby biało omszona. Przy dalszym postępie choroby liście się skręcają, ogonki liściowe i łodygi rośliny dostają również plam, poczem powoli zamierają. Regularnie w następstwie tego, szczególnie podczas słotnej pory zaatakowywane zostają bulwy i mają potem albo chorobliwe brunatnawe plamy, albo też tracą tylko naturalną barwę a na przekrojach ich widzieć wtedy można małe brunatno zabarwione miejsca.

W czasie wilgotnej pory proces ten dochodzi aż do ziemi, w przeciwnym wypadku dopiero przy przechowywaniu ziemniaków w piwnicy, gdzie plamy na ziemniakach znacznie się

rozszerzają przyczem pod wpływem grzybków rozkrzepkowych ziemniaki przemieniają się w zgniłą cuchnącą masę.

Parcha przezimowuje w bulwach przeznaczonych do sadzenia, jej grzybnia wyrasta przez młode pędy rozwijającej się rośliny aż do liści, rozszerza się pomiędzy komórkami zielonej skorki i wysyła podczas pory słotnej od dolnej strony blaszki liścia na zewnątrz przez otwory szparkowe pojedyncze lub skupione strzępki (nitki), które jeżeli znajdą się w większej ilości na stronie blaszki liścia nadają jej wejrzenie pilśniowate.

Te nitki wyrastające na zewnątrz rozgałęziają się drzewkowato, na szczycie każdej gałązki tworzy się owalne nabrzmienie, które odgranicza się od nitki wkrótce ścianą poprzeczną. Pierwotna zawarta w tych zarodniach (gonidium) rozpada się na 6-16 rojek (pływek), które pod wpływem wilgoci przebijają szczyt powłoki i poruszają się swobodnie w kropli rosy lub deszczu znajdującego się na liściu.

Po półgodzinnem pływaniu przechodzą zarodki w spoczynek i otaczają się rzęskami (ciliae) przybierają postać kuli, która się otacza błoną (membrana). Kula bezpośrednio potem zaczyna kiełkować na niej samej albo też na sąsiedniej roślinie, na którą ją zaniósł powiew wiatru.

Utworzona strzępka wsącza się do szparki i potem dalej do przestworu międzykomórkowej, aby się tam dalej rozwijać i powoli swe niszczące działanie.

Wobec szybkości, z jaką kiełkowanie, tworzenie się grzybni, tworzenie się i wypróżnianie się zarodni postępuje i powtarza się, może w obec sprzyjających okoliczności, a za-

tem w czasie wilgotnej, ciepłej pory zarazić się całe pole w czasie stosunkowo bardzo krótkim.

Na liściach utworzone zarodki (spory) spłukuje deszcz na grunt, skąd z wsiąkającą wodą dostają się do bulw. Strzępki zarodkowe wrastają w bulwy przez komórki korkowe i po krótkim czasie nitki (hyphae) grzybni (mycelium) pasożytują w wszystkich kierunkach pomiędzy wielkiemi komórkami miękkiszu wypełnionemi skrobią, przyczem pod ziemią podobnie jak na liściach wydają gałązki noszące zarodnie, których zarodki zakażać mogą sąsiednie bulwy. Zakażenie zdrowych ziemniaków przez chore w piwnicy postępuje w skutek dalszego pasożytowania i tworzenia się zarodków.

Używanie ziemniaków zarażonych nie powinno pociągać za sobą złych skutków, jak długo nie utworzyły się na nich jeszcze inne pleśnie.

Przy wypasaniu potrzeba przezornie postępować świeżych ziemniaków zaraz po zarażeniu działaniem bakteryi ulegają zgniliźnie, następstwem której jest tworzenie się pleśni, konieczna jest więc wszelka przezorność; lepiej zatem jest nie opasać tych ziemniaków, lecz oddać je do gorzelni.

Nie ma środka, któryby zapobiegł zarazie ziemniaczanej; co najwięcej to można jej tylko uniknąć wybierając starannie chore ziemniaki od zdrowych i tylko zupełnie zdrowe używać do sadzenia.

Wobec spostrzeżonej zarazy ziemniaczanej można ją do pewnego stopnia wygubić na małych polach przez zniszczenie chorowitych krzaków.

Świecie, Ustilagineae.

Z tej rodziny najczęściej trafiającemi się i szkodliwemi (grzybkami) w skutkach, tak przy spożyciu zaśniecionego zboża przez ludzi jak i zwierzęta, są głownia zbożowa, Ustilago Carbo, i śnieć, Tilletia Caries.

Fig. 107.

Tilletia Caries.

sp zarodek; pp kiełkujący zarodek z organem przedkiełkowym (promycelium), który na szczycie dźwiga walcowate, po dwa połączone zarodniczki (sporidia). Na prawo dwie odpadłe kiełkujące pary zarodniczków, wypuszczające przy x strzępek kiełkowy, który utworzył drugorzędny zarodnik s. Pow. 400 r.

Fig. 108.

Głownia zbożowa, Ustilago Carbo.

A kilka młodych zarodków głowni na jęczmieniu. Pow. 600 r.

B kiełkowanie głowni. a i b początek kiełkowania; przy b widać ścianę poprzeczną; c d e f kiełkowanie pojedyńczych części promycelium przez tworzenie zarodniczków; w odnośnych częściach promycelium powstają wodniczki (: vacuolae :) skutkiem przejścia treści do zarodniczków.

Miejscem na którem pasożytują i rozradzają się śniece, są najczęściej organy kwiatowe, które całe lub tylko częściowo ulegają zniszczeniu. Rozmnażają

się one przez wykiełkowanie zarodka, który dostawszy się do młodej rośliny, wyrasta aż do kwiatu i w nim tak wiele grzybni rozwija, że w krótce ~~gęsta warstwa~~ jako zbita warstwa miejsce jego komórek ~~pokrywa~~ zajmuje. Nitki rozgałęziają się licznie i na szczytach nabrzmiewają wyraźnie na kuliste twory.

Gdy potem początkowo galaretowata powłoka tworząca gałązki zaniknie, pozostają tylko zarodki, jako czarna pyłkowata masa śnieci, która domięszana do dojrzałego zboża, kiełkuje ~~po przeniesieniu jej~~ na polu po zasianiu zboża w następnym roku ~~na pole~~. Z niej rozwija się najpierwej promycelium, z którego tworzą się następnie zarodniczki, wydające drugorzędne zarodki, które są w stanie dostać się do kiełkującej rośliny, razem z nią wzrastać na wysokość i zniszczyć ją znowu w czasie kwitnienia.

Zgubny wpływ zaśniecionej pszenicy polega na tem, że ziarna chorego kłosa zatrzymują aż do dojrzenia zboża swą czarną zawartość i w ten sposób udzielają się całemu zbiorowi.

Do mąki z takiej pszenicy domięszaną jest zatem cała ilość śnieci, przez co mąka nabiera brudniejszej barwy i nieprzyjemnej woni. Małe domieszki mogą jednak niespostrzeżenie ujść uwagi albo też dopiero więcej wystąpić po wypieczeniu zdradzając swą obecność niebieskawą barwą.

Mikroskopowe wykazanie śnieci w mące albo w paszy jest równie pojedyńczem jak też i nieulegającem wątpliwości. Zarodki są to kuliste komórki o tęgiej błonie, gładkie albo jak przy śnieci zbożowej siatkowato zgrubiałe, brunatne, a rzadziej bezbarwne. Zarodki nie mogą być zamienione z ziarnkami skrobi, jeżeli się ją zabarwi rozczynem jodowym.

Fig. 109. Śnieć kukurydzana.

A grzybnia z nitkami s tworzącemi zarodki. B nitki tworzące zarodki, z kulistemi nabrzmieniami d u szczytu. C zarodki powstałe przez rozdzielenie i odosobnienie z kulistego nabrzmienia. D Dojrzałe zarodki.

Fig. 110.

Zarodki śnieci. Pow. 300 r. a Tilletia Caries, b Tilletia laevis, c Ustilago Carbo.

Rozmajte gatunki odróżniają się od siebie wielkością, rysunkiem i barwą zarodków. Śnieć, Tilletia Caries, trafia się tylko w owocach pszenicy. Jej zarodki są blado brunatne, przeświecające o wydatnych siatkowatych zgrubieniach na powierzchni. Tilletia laevis pasożytująca również na pszenicy ma zarodki o gładkiej błonie (fig. 110 b).

Głownia zbożowa, Ustilago Carbo (fig. 110 c) napada owoce owsa, jęczmienia równie jak i pszenicy i niszczy je zupełnie tak, że nawet plewki odpadają. Zarodki są ciemno brunatne i gładkie.

Śnieć kukurydzana (fig. 109), Ustilago Maidis, rozwija się w kolbach, które rozrastają się nieforemnie i rozpadają po pewnym czasie. Zarodki są ciemno brunatne, malutkiemi kolcami opatrzone.

Rdza zbożowa, Puccinia graminis.

Rdze, Uredineae, należą do pasożytów (parasiteae) ~~zamieszkujących~~ wegetujących tylko ~~miejscami i przeważnie tylko~~ miejscowo (w nadziemnych częściach i to głównie w liściach naszych traw (Gramineae).

Najniebezpieczniejszym dla gospodarstwa rolnego przedstawicielem tej rodziny jest rdza zbożowa, Puccinia graminis, która nie tylko do powierzchni liści i pochew zwłaszcza w górnych częściach, ale także i do źdźbła i plew się wdziera pod postacią żółtawych albo rdzawo czerwonych plam, z których potem występują pył rozrzucające kubki.

Fig. III.

A mały kawałek grzybni z zarodnikiem letnim ur (uredospora) i utworzonym już zarodnikiem zimowym t (teleutospora). Trzonkowate podstawki (basidium) wyskakują z tkanki nitkowatej sk. Pow. 300 r. B przekrój przez cały zbiór zarodników zimowych tt, który się z liścia trawy b przez jego naskórek e przedarł. Pow. 200 r. C kiełkujący zarodek zimowy t, tworzący promycelium. D promycelium z cieńkiemi bocznemi gałązkami, na których zarodniczki oddzielają się osobnemi ścianami. Pow. 500 r.

Jeżeli roślina silnie nawet aż do obumarcia napadniętą jest przez rdzę, ~~aż nawet do jej zachorowania~~, to szkody zrządzonej przez ten grzybek nietylko szukać należy w stracie rośliny, ale i w szkodliwym wpływie, jaki wywierają na zwierzęta źdźbła napadnięte przez rdzę.

~~Jeżeli~~ Choć do dziś nie ma żadnych ~~stanowczych~~ dokładnych badań i obserwacyj na zwierzętach karmionych zardzawioną paszą, to jednak ~~stwierdzonem już jest przez~~ badania Franks'a

Stanowisko systematyczne

Trujące działanie rdzy zbożowej.

Rozwój i rozszerzanie się rdzy zbożowej odbywa się zarodnikami letnimi i zarodnikami zimowymi, które są zarówno czerwonemi albo brunatnemi tworami jajowatego kształtu i oddzielają się łatwo od proszkowatej grzybni i są zdolne na innem miejscu liścia albo na innej roślinie utworzyć podobną, nową grzybnię.

Z tej samej grzybni przy końcu jej żywota oddzielają się zarodki zimowe (teleutosporae), które lepiej okryte, są zdolne przezimować na tem samem polu, na zamarłej roślinie albo na zboskonem zbożu.

One kiełkują z następną wiosną tworząc na razie promycelium z jednym zarodniczkiem. Te zarodniczki mają za właściwość, że mogą kiełkować dopiero na innej roślinie; tam (jednak) rozwijają się z nich zupełnie odmienne ciałka owocowe, ogniki (aecidia), które wydają niezliczoną ilość zarodków. Tylko za mocą tego stopniowego przejścia (przez) zmiany podłoża mogą rdze wydawać zarodki zdolne w następnym roku ~~wytwarzać się choroby na zbożach~~ do szerzenia tej choroby na zbożach.

Rdza zbożowa, Puccinia graminis, do swego rozwoju potrzebuje przeważnie liści berberysu pospolitego, Berberis vulgaris, na których od spodu na wiosnę spostrzeżono można podłużnie żółte plamy.

Dla ustrzeżenia się rdzy należy wykopać wszystkie krzaki berberysu rosnące w pobliżu pól pod zboże uprawianych.

Mączniak, Erisyphe communis.

Grzybek ten należący do rzędu otoczniowatych, Pyrenomycetes, tworzy na zielonych częściach rośliny białe, pilśniowate jakby mąką posypane powłoki, których nie można brać za jedno i tożsamo z podobnie nazywanym zbiorem próżnych powłóczek pozostałych po mszycach, (: mącznica:) Charakterystycznym objawem u mącznika jest to, że grzybnia jego, składająca się z rozstrzępionych nitek nie pasożytuje nigdy w roślinie macierzystej, lecz rozłożywszy się gęsto na naskórku, wpuszcza do wnętrza chwytniki, które będąc zarazem przyrządami ssącemi wyżywiają grzybek.

Z grzybni wznoszą się jako przyrządy rozrodcze, pojedyńcze krótkie prostopadle stojące gałązki, które dźwigają u szczytu jeden lub kilka owalnych jednokómórkowych zarodniczków. One pokrywają rośliny białym proszkiem i są powodem rozszerzania się tej choroby podczas lata.

Przy końcowem wytwarzaniu się zarodniczków powstają jako drugorzędne organa rozrodcze tz. otocznie (perithecium), tj. okrągłe, powoli czerniejące, gołem okiem nawet widzialne torebki obsiane, na zewnętrznej stronie różnorodnie ukształtowanemi podpórkami nitkowatemi.

W tych torebkach wytwarza się jeden albo cały zbiór worków zarodkowych, które znowu zawierają w sobie 2-8, jednokómórkowych, podłużnie okrągłych bezbarwnych lub brunatnawych zarodków. Te workowate zarodki (: ascosporae:) są organami, w których pod postacią których grzybek przezimuwuje.

Wielostronnem jest mniemanie, że trawy i rośliny strączkowe zakażone

macierniakiem wywoływać mogą zapalenie przyrządów moczowych i płciowych, równie jak i zapalenie przyrządów do rodzenia objawiające się krwawą biegunką. Amianowicie koniczyna w podobny sposób zakażona ma być bardzo niebezpieczną paszą, mimo z drugiej strony dawnego zdania, jakoby pasza zielona zakażona macierniakiem zupełnie nie szkodliwą była, należy jednak pasożyt ten zwalczać wszelkimi siłami; dalsze spostrzeżenia i badania, muszą wyjaśnić, czy i jakie chorobowe zjawiska powstają przy wypasaniu karmy zakażonej macierniakiem.

Sporysz, Secale cornutum.

Sporysz, który według swego kształtu uważanym być może za zmienione ziarno żytne, jest zwłaszcza grzybnią czyli przetrwalnikiem (sclerotium) grzybka.

Fig. 112. Macierniak.

a nitka z narośnikiem. b narys dojrzałego owocnia. c worki (asci), wydalone przez ucisk wywarty na dojrzały owocnik, zawierające 4-5 worków zarodnikowych (ascosporae).

Tworzenie się sporysza zaczyna się od tego, że zarodki grzybka kiełkującego w ziemi w czasie kwitnienia żyta dostają się do młodej zalążni i w niej rozrastają się na grzybnię. Skupka grzybowa rozwijająca się początkowo u podstawy (zawiązi), rozrasta się coraz więcej, tak że później wypełnia całą przestrzeń pomiędzy plewami. Ten okres stadyum rozwoju, występujący wkrótce po okwitnieniu żyta nazywano dawniej Sphacelia segetum. W tym stadyum okresie tworzą się zarodki, jako też zarazem rozpada się częściowo skupka nitkowata.

Przytem powstała masa, zwana stredzią, przedstawiająca się jako lepka, oleista ciecz pomiędzy plewami przeniesiona przez owady zaraża inne młode zalążnie zarodkami, które w swej treści zawiera.

Fig 113.

A dojrzały sporysz z czapeczką a; pow. 2 r. B przekrój poprzeczny, C przekrój podłużny sporyszu odtłuszczonego za pomocą eteru. D sporysz okryty podkładkami (cordiceps) d. E podkładka w przekroju podłużnym zawierająca otocznie cp; silnie powiększone. F Jeszcze silniej powiększony otoczeń, hy tkanka grzybowa, cp otwór otocznia, sk worki. G jeden worek wyjęty z widocznemi u dołu zarodkami sp; b. silnie pow.

Dojrzały sporysz ma u szczytu czapeczkę (z uschniętej zalążni) powstałą, albo nierozwinięte ziarno żytne. Sporysz przezimowuje w ziemi i w następnej wiośnie wypuszcza główki, wielkości główki od szpilki, które zawierają flaszkowate otoczenie, z których wyskakują walcowate worki zarodkowe zawierające ośm nitkowatych zarodków, ~~które~~ a te wiatrem przeniesione na kwiat żytni wywołują chorobę na nowo.

Pleśnie, Phycomycetes.

Pleśnie należące do klasy pleśniaków, phycomycetes, są tak nadzwyczajnie rozszerzone, że nie ma prawie paszy albo pokarmu, w którymby się ich zarodki nie znajdowały; one to przy sprzyjających okolicznościach tj. przy dostatecznej wilgoci i ciepłocie odpowiedniej wytwarzają owe aksamitowate, białe albo zielonawe, pajęczynowate powłoki, które

w krótkości pleśniami nazywamy.

Postacie pleśni są bardzo rozmajte, między innemi odznaczają się szczególniej następujące rodzaje: pleśniak, Mucor, pędzlak, Penicillium i kropidlak, Aspergillus.

Fig. 114.

Pleśń pospolita, Mucor Mucedo.

A nitka z zarodnichem w przekroju podłużnym. B kiełkującej zarodek z (zygospora), którego nitka wypuszcza boczną gałązkę z zarodnikiem g. C powstawanie sienienia (zarodka, zygospora) przy a a przez zespolenie się dwóch gałązek bb.

Pleśń pospolita, Mucor Mucedo, należąca do rodziny pleśniowych, Mucorineae, jest najpospolitszym grzybkiem rosnącym na wszystkich możliwych organicznych, czyli zawierających ciałach, fig. 114.

Jej grzybnia występuje pod postacią białej powłoki, z której wznoszą się prostopadle nad powierzchnią, grube jak włos nitki owoconośne, których szczyty nabrzmiewają w kuliste zarodniczki. One w krótkim czasie dojrzewają i po pęknięciu otoczki, szczególniej w wodzie, rozrzucają niezliczone, jajowate zarodki, które po krótkim spoczynku zaczynają kiełkować i tworzą nową grzybnię z małemi nitkami zarodkonośnemi. Obok tych bezpłciowo utworzonych zarodników może następować także płciowe rozmnożenie przez utworzenie sienienia (zygospora). To zaś odbywa się w

ten sposób, że na końcu dwóch obok siebie rosnących, ~~w krótce się~~ w krótkim czasie zbliżających i się dotykających nitek grzybni, oddzielone zostają pojedyńcze kómórki, których zawartość łączy się po resorbcyi ściany je rozdzielającej.

Tak przez zespolenie powstała kómórka powiększa się szybko i pokrywa się grubą ścianą mającą na sobie liczne pofałdowane wypukłości. Po dłuższym przeciągu czasu kiełkuje taka kómórka i nowo utworzona grzybnia może wytwarzać na nowo nitki owoconośne o bezrodzajowych zarodnikach.

Odmienne stosunki zachodzą u kropidlaka, Aspergillus, którego pospolity rodzaj kropidlak modry, Aspergillus glaucus (fig 115), znachodzi się jako nieproszony gość na smażonych owocach i innych pokarmach i paszach obfitujących w cukier. Przedstawia się on jako kłaczkowata powłoka, grzybnia, pokryta bardzo licznemi małemi, szarozielonawemi, opylonemi główkami.

~~Zarodnia tego grzyba~~ Grzybnia tej pleśni wypuszcza prosto w górę zarodnie, których szczyty nabrzmiewają kulisto. Na górnej połowie kuli wyrastają w wielkiej liczbie, gęsto obok siebie stojące, promienisto ustawione ~~szyp~~ nitki podobne do gwoździ ~~gwoździkowate wypustki~~, które tworzą długie łańcuszki składające się z szeroko jajowatych zarodków ~~lub gonidków~~ czyli gonidiów.

Fig. 115.

Kropidlak modry, Aspergillus ~~glaucus~~ glaucus.

A grzybnia m m m z zalążnią c z młodym zlepkiem otoczniów F, (Eurotium-Perithecium), F. pow. 190 r. B kolbowaty koniec zarodni

z kilkoma podstawkami (basidium) przedstawiający ~~wytwarzanie~~ oddzielanie się się zarodków. Pow. 250 r. C i D rozwój zlepku otoczniów. E worek (ascus) z zarodkami z otocznia. Pow 600 r.

Początek rodzajowego rozmnażania się przedstawia organ f; są to śrubowato zwinięte gałązki, których zwoje skutkiem zrastania się tworzą wkrótce wydrążoną wewnątrz śrubę. Na najniższym zwoju tego organu powstaje pylniczek (pollinodium), który wyrastając w worek ziarnikowy (ascogonium) szczytem swoim układa się na najwyższym zwoju śruby. Po zapłodnieniu, wynikłem w skutek zlania się obu komórek rodzajowych, okrywa się worek ziarnikowy warstwą wielokątowych komórek. W krótce potem w śrubowatym utworze worka ziarnikowego powstają liczne kuliste wypukłości, które się rozgałęziają i rozwijają ~~się~~ na grube, tępo kuliste worki, zawierające po 8 zarodków.

Przy dojrzeniu rozstępują się błony workowe a zarodki, mające kształt dwuwypukłych soczewek, a z boku pierścieniowatą ~~na brzegu~~ bruzdę ~~na około~~ leżą wolno obok siebie w otoczniu wysłanym kruchą, na zewnątrz siarkowo żółtą, żywicowatą masą.

Te zarodki workowate tworzą grzybnię po wykiełkowaniu, która następnie wytwarza zalążnie i potem znowu otocznie.

Takżeż szaro zielonawego pędzlaka modrego, Penicillium glaucum, najpospolitszego z wszystkich pleśni, ~~w podobny sposób odbywa się~~ bezrodzajowe i rodzajowe rozradzanie się odbywa się w podobny sposób. Grzybnia gęsto z sobą połączona, (kamunikująca), walcowata, silnie rozgałęziona wy-

daje prostopadłe, ścianami poprzecznemi podzielone zarodnie, które u szczytu tworzą pęczek szydełkowatych gałązek.

Każda z tych gałązek oddziela z siebie długi szereg gonidyów, które odpadłszy nadają pokładom pędzlaka znany niebiesko zielony wygląd.

Fig. 116.

Pędzlak modry, Penicillium glaucum.

A zalążnia ⊥ wyrastająca z nitki grzybni m. B pędzelkowato rozgałęziony szczyt nitki owoconośnej z łączuszkami zarodków na pojedyńczych rozgałęzieniach.

Rodzajowe rozradzanie się Penicillium glaucum odbywa się jak u Aspergillus przez zapładnianie męzkim pylniczkiem (:pollinodium:) żeńskiego worka ziarnikowego (:ascogonium:)

Bakterye, Bacterium.

Przy badaniu paszy, szczególniej przy rozstrzyganiu pytania, czy pasza jest ~~czystą~~ zdrową lub zepsutą, odgrywają bakterye wielką rolę. Bakteryami nazywamy ~~się~~ w ogólności oddzielne, jednokómórkowe, bezzieleniowe twory, które rozradzają się albo przez proste dzielenie się ~~jednej~~ pojedynczej jednostki albo przez tworzenie trwałych zarodków. Odpowiednio do ich kształtu odróżnia się następujące postacie: fig. 117.

Odpowiednio do sposobu połączenia lub rozdziału należy robić różnicę

pomiędzy takiemi ~~formami~~ postaciami, które z rodu, wskutek ciągłego dzielenia się na 2 części, pozostają w połączeniu i odpowiednio uporządkowanemi a między innemi formami które się rozdzielają i rozsuwają. Jeżeli nowe bakterye powstałe przez dzielenie pozostają w połączeniu z sobą, to tworzą się, odpowiednio do tego czy dzielenie odbywa się w jednym lub odmiennych kierunkach, jużto nitki, śrubki, łańcuszki, jużto powłoczki, gromady, sześcienne utwory itp. Obok tych zjawisk rodowego łączenia się i w skombinowaniu z niemi, występują jeszcze szeregi grup, mające swą przyczynę w spójności i innych specyficznych właściwościach, wreszcie w tworzeniu się błon galaretowatych, które często całe kolonje bakteryj utrzymują w zbitej galaretowatej masie i w tym wypadku noszą nazwę skupień, Zooglea.

Fig. 117

I. II. III.

I. Cocci (ziarniki): a Micrococcus (ziarnik), b Staphylococcus, c Streptococcus (paciorkowiec), d Diplococcus (ziarnik podwójny), postać parzysta, e Merismopodia (ziarnik czwórkowy), postać podwójnie parzysta. II. Różne ~~bakterye laseczkowate~~ laseczki, bacterium, i laseczniki, bacilli, ~~Bacilli~~. III. Bakterye skręcone na wzór śruby: f. Spirillum, g. Vibrio, krętek, h Spirochaete.

Przez rozgatunkowanie tych kształtów bakteryi nie uzyskało się jednak nic co do odpowiedzi na pytanie o ich szkodliwości.

W niektórych wypadkach wytwarzają bakterye trujące ciała, ~~z rodzaju~~ p-t-o-m-a-i-n-y, (w tym kierunku należy zatem zwrócić badanie) ~~te zatem trzeba zbadać chemicznie~~ (por. 3 wyd. König: Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel. T. II.). Jeżeli zaś zachodzi pytanie, czy ~~w~~ pewną paszą nie zawiera zarodków chorobotwórczych (np. zarodków węglika itp), to rozstrzygnąć je można tylko ~~do rozstrzygnięcia tego pytania~~ na podstawie wprawdzie ~~nieodzownemi są~~ zarówno ciężkich jak i wiele czasu zabierających, ścisłych bakteryologicznych badań przysposobieniu ~~nia~~ czystych hodowli pojedyńczych form bakteryj itd., ~~i takie badania pod każdym warunkiem oddać potrzeba~~ z czem jednak należy się zwrócić do zawodowego bakteryologa.

O wiele pewniejszem i więcej pojedyńczem jest wykazanie do bakteryi należących g-r-z-y-b-k-ó-w k-w-a-s-o-t-w-ó-r-c-z-y-c-h, trafiających się równie często w paszach. W paszach sztucznie lub naturalnie zakwaszonych znajdować się mogą:

błonogrzybek octowy, Mycoderma aceti, fig. 118, grzybek masłowy, Clostridium butyricum fig. 119, i grzybek mlekowy, Bacterium lacticum.

Powyższe grzybki, rozkładające pewne organiczne ciała w ten sposób, że produkta rozkładu mają kwaśne właściwości, należą do kwasotwórczych bakteryj.

Jest rzeczą stwierdzoną, że wino i piwo kwaśnieją po pewnym czasie na powietrzu. Przez wyskokową fermentacyę otrzymany wyskok zamienionym zostaje w kwas octowy przez fermentacyę kwaśną. Grzybek powodujący tę przemianę jest to błonogrzybek octowy (zaród octowy), Mycoderma aceti, bakterya na 1 μ szeroka i prawie 2 razy tak długa (fig. 118), która zbiera się jako śluzowata masa na powierzchni wyskokowej cieczy i przenosi tlen powietrza na wyskok.

Jen sam rodzaju cukrowy, który pod wpływem drożdży zdolnym jest do wysokowej fermentacyi, przechodzi w fermentacyę mlekową pod wpływem bakteryi mlekowej, Bacterium lacticum. Ten grzybek odgrywa znaczną rolę przy zakwaszaniu pasty i przy samodzielnem zagrzaniu się tejże. Na jego działaniu polega też kwaszenie się mleka czyli przeprowadzenie cukru mlekowego w kwas mlekowy.

Fig. 118.

Błonogrzybek octowy.

A normalny stan nitkowaty, przy a w laseczkach długich, krótkich i w postaci kulistej, przy b w laseczkach krótkich, do dzielenia się przygotowanych, przy c rozczłonkowanych w formę kulistą. B nitki o nadzwyczajnie silnie brunatnowatych członkach. C gromada formy kulistej. D gromada formy laseczkowej.

Fig. 119.

Bakterya mlekowa.

A bakterya w stanie życia; a i b wibryonowato pokrzywione laseczki i nitki, d laseczki. B Tworzenie się trwałych zarodków; b i d laseczki przed, c i e podczas, f g i h po utworzeniu trwałych zarodków, a laseczki znajdujące się w stanie żyjącym; c zarodki kształtu wrzecionowatego, f kształtu główni. C kiełkowanie trwałych zarodków; a do c nabrzmiewanie i wyróżnianie się błony na Exosporium i Endosporium, d i e wyjście kiełka z biegunowej szpary zarodka.

Mniej przyjemnem jest działanie tego ~~zarodka~~ grzybka, ~~który~~ gdy on pewne rodzaje cukru przetwarza na lotny, cuchnący kwas masłowy przy równoczesnem uwalnianiu CO_2 i H_2O i powoduje jełczenie masła, w wypadku gdy to nie było dobrze wymytem od przylegających cząstek mleka.

Grzybek powodujący fermentacyę masłową, Clostridium butyricum albo Bacillus amylobacter, fig. 119, jest to długi lasecznik, w zasadzie z początku bardzo ruchliwy i w cieczy poruszający się przy pomocy rzęs, u jednego końca umieszczonych. Tworzenie się form tego lasecznika jest najenergiczniejszem przy braku tlenu powietrza. Za dostępem tlenu wyrasta on w niezliczone nitki, które zbijają się w pływające powłoczki, w członkach zaś tychże rozwijają się niezliczone jajowate, białe lub czerwonawe trwałe zarodki.

Niektóre zwierzęce pasożyty znachodzące się w zepsutej paszy.

Zwierzęcym pasożytem, powodującym psucie się paszy podczas przechowywania tejże jest czerw żytni, Calandra granaria, fig. 120.

Fig. 120.

Poczwarka. Robak. Poczwarka i robak na ziarnach jęczmienia. (Bardzo mało pow.)

Czerw żytni ~~znachodzi się~~ występuje w ziarnie i w mące przeważnie ~~przy~~ podczas przechowywa-

niu tejże w wilgotnych, nieprzewiewnych składach. Dochodzi prawie 4 mm długości jest brunatno ubarwionym, ma kropkowaną tarczkę i prążkowano kropkowane nadlotki. Samica nadwierca ziarno swoim ryjkiem i w otwór zrobiony składa jedno jajo, z którego wylęga się biaława, naga, beznożna poczwarka o czarnej główce, która wyżera treść ziarna i przeobraża się w próżnych okrywach owocowych.

Zboże zanieczyszczone tym czerwiem i jego poczwarkami użyte na paszę ma, szczególnie u koni, wywoływać choroby piersiowe, silne zapalenia i nabrzmiewanie płucnych błon śluzowych, ~~i nawet skutkiem tego spowodowywać śmierć tych zwierząt~~ skutkiem czego zwierzę często nawet ginie.

Szkodliwe następstwa można usunąć, jeżeli się takie zboże ~~dobrze~~ dokładnie wysuszy (wypraży), dobrze wodą wymyje i spasa ~~jeszcze wilgotne~~ zaraz w wilgotnym stanie.

W celu zapobieżenia silnemu rozmnażaniu się dostatecznem będzie w największej liczbie wypadków, w szpichlerzu znajdujące się zboże często i dobrze przeszuflować, wysuszyć i a składy opróżnić na pół roku, poczem dobrze i starannie wyczyścić ~~po półrocznem opróżnieniu składów wyczyścić je starannie~~ z wszystkich resztek zboża, ściany zaś zmyć rozczynem chlorku wapna.

W sianie rzadko znów brakuje roztocza sianowego, Acarus foenarius, fig. 121; przy wypasaniu siana, zawierającego wiele tych molików mogą wystąpić szczególniej u koni katary żołądka i jelit a nawet śmiertelne zapalenie kiszek.

Moliki już wyrośnięte i ich poczwarki znajdują się w starem, wilgotnem i długo przechowywanem sianie, które ~~zarazem~~ prócz tego jest jeszcze przez pleśń nadpsute. Dla gołego oka (Molik ten)

prawie niewidzialny ~~ten molik~~ okazuje przy 75 krotnem powiększeniu białawy, w miękką skórkę ujęty szczecinkami pierzastemi opatrzony kadłub, bardzo ruchliwą, dzióbkowatą na dół bardzo zagiętą głowę i osiem tj. dwie pary przodnich i dwie pary tylnich oddzielnie stojących, brunatnawych silnie oszczecionych nóg, które mają długie krążkowate kończyny z tarczką chwytną i szponami.

Fig. 121. Molik sianowy. pow. 75 r.

Fig. 122 Molik mączny.

Ponieważ siano zanieczyszczone temi molikami prawie zawsze zakażonem jest również grzybkami i bakteryami, których szkodliwość jest dawno udowodnioną, to zachodzi pytanie czy w obec tego szkodliwe działanie paszy przypisać należy także i molikowi. W każdym razie to jest pewnem, że molik znajduje się także w dobrem świeżem sianie.

Blizko spokrewnionym z molikiem ~~sianowym~~ sianowym jest roztocz mączny lub serowaty, Acarus Siro, fig. 122, który zamieszkuje często w starej, źle przechowywanej mące, w wilgotnych otrębach i śrótowinie i na niego pada podejrzenie, że powoduje u zwierząt katar żołądka i jelit; w każdym razie nie ma dowodów jego szkodliwości. Rozumie się samo przez się, że otrąb bardzo zakażonych molikami nie należy na pasz używać, ponieważ taka pasza nosi na sobie ślady zepsucia i jest gniazdem wszystkich możliwych pleśni i bakteryi gnilnych.

D. Obrachowanie pieniężnej wartości paszy

i zarazem obniżania się jej wartości, jeżeli zawiera mniejszą ilość ciał pożywnych.

~~i mniejszej wartości pieniężnej przy mniejszej zawartości ciał pożywnych.~~

Wartość wypasowa paszy zależy przeważnie od ilości trzech grup zawartych w niej pożywek: proteinowej, tłuszczowej i bezazotowych ciał wyciągowych (tj. wodników węgla). W prawdzie pasze posiadają równocześnie pewną wartość nawozową, zależną od ilości azotu, kwasu fosforowego i potasu, można ją jednak pominąć, ze względu że się inaczej ukształtuwuje w pojedyńczych gospodarstwach.

Przy ocenianiu pieniężnej wartości paszy można uwzględniać tylko pasze o jednorodnych własnościach i jednakowym składzie, szczególniej zaś w nich to, co się dotyczy stopnia strawności.

Ta jednorodna własność odnosi się w ogólności i w szczególności do odpadków przemysłowych tz. s-z-t-u-c-z-n-y-c-h p-a-s-z, ponieważ w nich znajdują się ciała pożywne o rzeczywiście równym stopniu strawności. Również żądanem jest nieraz obrachowanie wartości pieniężnej tylko dla artykułów w handlu najwięcej pokup mających; dla pasz zaś produkowanych przez gospodarstwa wiejskie (pasza zielona, rośliny pastewne) nie można postawić ogólnej ~~obowiązującej~~ wartości pieniężnej, ze względu na wielkie wahania się kosztów produkcyi.

Wartość pieniężna pasz w handlu się znajdujących i sztucznych zależną jest od każdoczasowych cen targowych, ~~także~~ równie jak i wartość stosunkowa pomiędzy proteiną tłuszczem i bezazotowemi ciałami wyciągowemi. ~~Gdyż całkiem jasnem jest, że te 3~~ Łatwo bowiem zrozumieć, że te 3

pożywki (~~za niejednakowe wysokie znaczeniem~~ nie mogą jednakowej ceny), ponieważ pasze handlowe obfitujące w proteinę i tłuszcz już ze względu ich rzadkości i większego znaczenia dla odżywiania są wyżej cenionemi, niż pasze obfitujące w bezazotowe ciała wyciągowe; widocznem jest zatem, że proteina i tłuszcz w stosunku do bezazotowych ciał wyciągowych posiadają o tyle większą wartość, o ile wyższą jest cena taryfowa pasz obfitujących w proteinę i w tłuszcz od ceny bezazotowych ciał wyciągowych i otrębów. Doświadczenie wielokrotne obrachowania przeprowadzone przez autora niniejszego dzieła wykazały, że pośrednio z 18 najrozpowszechniejszych rodzajów paszy wahała się wartość stosunkowa pomiędzy proteiną, tłuszczem i bezazotowemi ciałami wyciągowemi, jak następujące zestawienie okazuje:

	Bezwzględna średnia wartość			Wartość stosunkowa wyokrąglona liczbach
	proteiny x	tłuszczu y	bezazotowych ciał wyciągowych z	$x : y : z$
1. Według cen pośrednich w latach 1874 do 1878 . . .	0·335	0·332	0·109	3,0 : 3·0 : 1·0
2. Według cen pośrednich w r. 1878/9	0·301	0·316	0·086	3·5 : 3·7 : 1·0
3. Według cen pośrednich w jesieni 1879 po wprowadzeniu taryfy celnej	0·240	0·244	0·121	2·2 : 2·0 : 1·0
4. II. półrocze 1882	0·312	0·175	0·117	2·6 : 1·5 : 1·0
5. I. półrocze 1883	0·310	0·148	0·121	2·6 : 1·2 : 1·0
6. II. „ 1883	0·292	0·150	0·139	~~2·1 : 1·1 : 1·0~~
7. I. „ 1884	0·292	0·142	0·139	2·1 : 1·0 : 1·0
8. II. „ 1884	0·280	0·157	0·134	2·1 : 1·2 : 1·0
9. I. „ 1885	0·277	0·161	0·128	2·1 : 1·3 : 1·0
Pośrednio z ostatnich 6 półroczy: . . .	0·294	0·156	0·125	2·3 : 1·3 : 1·0
Pośrednio z dziesięciu obrachunków: . . .	0·294	0·203	0·121	2·5 : 1·7 : 1·0

Wartość stósunkowa pomiędzy proteiną, tłuszczem i bezazotowemi ciałami wyciągowemi jest w ogólności o tyle wyższą, im droższe są makuchy w stósunku do otrąb i odpadków mącznych; dla tego też musi być od czasu do czasu osobno oznaczaną. Według obecnych cen wartość stósunkowa pomiędzy proteiną, tłuszczem a azotem przedstawia się jak 3:2:1.

Aby na zasadzie tej stosunkowej wartości obrachować wartość pieniężną paszy i odpowiedzieć na pytanie, która z ofiarowywanych na targu pasz jest najcenniejszą, potrzeba ilość proteiny pomnożyć przez 3, ilość tłuszczu przez 2, ilość bezazotowych ciał wyciągowych przez 1, dodać do siebie pojedyńcze jednostki wartościowe i żądaną cenę podzielić przez sumę, aby wynaleść cenę wartości jednostki paszy.

Jeżeliby np. do wyboru były makuchy rzepakowe i orzachowe o następującej zapewnionej zawartości i po następującej cenie:

	wody %	proteiny %	tłuszczu %	bezazot. ciał wyciąg. %	włókien drzewnych %	popiołu %	Cena za 100 klgrm. koron
makuchy rzepakowe	11·2	31·1	9·9	29·2	11·2	7·4	14·50
" orzachowe	11·2	45·5	7·5	25·6	5·6	4·6	15·10.

to wypada:

	makuchy rzepakowe
za proteinę	31·1 × 3 = 93·3
" tłuszcz	9·9 × 2 = 19·8
" bezazot. ciała wyciągowe	29·2 × 1 = 29·2
Suma wartości pojedyńczych jednostek w paszy	= 142·3

	makuchy orzechowe
za proteinę	$45{\cdot}5 \times 3 = 136{\cdot}5$
„ tłuszcz	$7{\cdot}5 \times 2 = 15{\cdot}0$
„ bezazot: ciała wyciągowe	$25{\cdot}6 \times 1 = 25{\cdot}6$
Suma wartości pojedyńczych jednostek w paszy	$177{\cdot}1$

Zatem jedna jednostka ~~pojedyn~~ wartościowa paszy kosztuje w makuchach rzepakowych $= \frac{14{\cdot}50}{142{\cdot}3} = 0{\cdot}102$, w makuchach orzechowych $= \frac{15{\cdot}10}{177{\cdot}1} = 0{\cdot}085$; a zatem makuchy orzechowe są znacznie tańsze od makuchów rzepakowych.

To porównanie jest bezwzględnie dopuszczalne, ponieważ obie karmy ~~są jedna~~ mają podobny skład i wartość jako pożywki porównanie zaś takie nie jest znów możebne między makuchami a otrębami ~~kowego złożenia~~; a do tego nie jeden rolnik przy zakupnie ocenia tylko wartość proteiny i tłuszczu, gdy ~~inny znowu~~ u drugiego mają tylko wartość bezazotowe ciała wyciągowe; zatem w pierwszym wypadku bezazotowe ciała wyciągowe, ~~gdy~~ w drugim zaś proteina i tłuszcz są bezwartościowemi dodatkami. Takie wypadki należą jednak do wyjątków i te trzy pożywki w handlowych paszach nie dają się rozdzielić. Kto chce nabyć proteinę i tłuszcz, ten sam zrobi sobie wybór pomiędzy karmami obfitującemi w te składniki, a ten kto pragnie nabyć bezazot ciała wyciągowe, wybierać będzie naturalnie pomiędzy paszami obfitującemi w te ~~ciała~~ składniki.

Z tego też powodu pośredni stosunek wartościowy pomiędzy temi trzema pożywkami zachowuje całe swoje znaczenie, chociaż nadmienić należy, że wypośrodkowanie tegoż z cen i z składu chemicznego przy najwięcej używanych paszach jest jeszcze do dziś połączone z pewnemi ujemnemi stronami, ponieważ, pomijając to, że trudno jest dojść rzeczywiście pośrednich cen handlowych, do rachunku potrzeba wciągnąć prawie równą ilość pasz ob

filujących w proteinę, w tłuszcz i w bezazotowe ciała wyciągowe, aby otrzymać możliwie prawdopodobną wartość stósunkową proteiny do tłuszczu i do bezazotowych ciał wyciągowych.

Przyjmując jednak powyższy stósunek wartościowy jako najprawdopodobniejszy, to w wypadku ~~dostawy gorszego towaru~~ gdy dostawiono gorszy towar pojedyńczem jest obrachowanie bonifikacyi albo obniżenie ceny; np. jeżeli przy makuchu orzechowym o ugodzonej z góry cenie 15·10 ℳ za 100 klg.

	proteiny %	tłuszczu %	bezazot. ciał wyciągowych %
zagwarantowano	45·5	7·5	25·6
a dostarczono tylko	42·7	6·8	29·0

to obrachowuje się jak powyżej:

według gwarancyi:

proteinę	45·5 × 3	= 136·5
tłuszczu	7·5 × 2	= 15·0
bezazotowe ciała wyciągowe	25·6 × 1	= 25·6

i sumę pojedyńczych jednostek wartościowych w paszy na 177·1

według dostawy:

proteinę	42·7 × 3	= 128·1
tłuszczu	6·8 × 2	= 13·6
bezazotowe ciała wyciągowe	29·0 × 1	= 29·0

i sumę pojedyńczych jednostek wartościowych w paszy na 170·7

to w dostarczonym towarze brakuje zatem 6·4 zagwarantowanych jednostek wartościowych; a że według gwarancyi je-

dnostka wartościowa kosztuje ($\frac{15 \cdot 10}{177 \cdot 1}$ =) 0·085 szelągów, to wartość pieniężna dostarczonego towaru zmniejsza się (8·5 × 6·4 =) o 54 szelągów przy 100 klg.

Od kilku lat stało się zwyczajem zagwarantowywać przy makuchach tylko sumę proteiny i tłuszczu; jestto nadużycie, na które gospodarze nie powinni się zgadzać, ponieważ tak proteina jak i tłuszcz nie jednako wysoko są cenionemi ~~[illegible]~~ i ilość proteiny i tłuszczu przy jednym i tym samym makuchu wahać się może co do obu pożywek ~~przy każdym~~ o 4%. Jeżeli zaś daną jest gwarancya tylko za sumę proteiny i tłuszczu, to służyć ona może za podstawę do obrachowania mniejszej wartości pieniężnej w wypadkach dostawy gorszego towaru. Np: jeżeli przy makuchach bawełnianych zagwarantowanych ~~za~~ jest 59% proteiny i tłuszczu o umówionej cenie 15·50 koron za 100 klg., to 1 klg proteiny i tłuszczu kosztuje ($\frac{15 \cdot 50}{59}$ =) 26·3 szelągów.

Gdy zaś dostarczono zamiast 59% tylko 56·5% proteiny i tłuszczu, to przedstawiają one wartość (0·263 × 56·5 =) 14·86 koron; można zatem od umówionej ceny odciągnąć albo żądać zwrotu (15·50 − 14·86 =) po 64 szelągów od każdych 100 klg.

Niektórzy dostawcy wymawiają sobie pewną „s-z-e-r-o-k-o-ś-ć", należy ją zatem także uwzględniać.

Np. jeżeli przy wymówionej szerokości 2% (tz. na 100 tych pożywek) opiewa gwarancya, że makuchy orzechowe zawierać mają 55% proteiny + tłuszczu, to bonifikacya nie następuje w razie gdy w dostarczonym towarze znaleziono tylko 53·90% proteiny + tłuszczu; gdyby zaś rozbiór wykazał zawartość tylko 53·4% proteiny + tłuszczu, to należy żądać bonifi-

kacyi na całą brakującą ilość tj. na 1·6 %.

Jest rzeczą lepiej, żądać przy zakupnie stałej gwarancyi dla każdej pozycyi osobna i zgodzić się na stosunek wartościowy pomiędzy brzemienną pozycyami z tym jeszcze warunkiem, że w pewnych granicach brakująca ilość jednostek wartościowych jednego składnika wyrównana być może przez nadwyżkę w jednostkach wartościowych drugiego składnika.

Mleko i przetwory z mleka.

Badanie całego mleka.

Skład mleka wyłącznie krowiego (według 793 rozbiorów, waha się pomiędzy następującemi granicami:

	c.g.	woda %	sernik %	białko %	tłuszcz %	cukier mlekowy %	sole %
a minimum:	1·0264	80·32	1·49	0·25	1·67	2·11	0·35
maximum:	1·0340	90·69	6·29	1·44	6·44	6·12	1·21
medium:	1·0316	87·17	3·02	0·53	3·69	4·88	0·71

Skrajne liczby przedstawiają jednak przypadki wyjątkowe, spowodowane nienormalnym stanem zwierzęcia lub paszy.

W normalnych warunkach skład mleka waha się w granicach o wiele węższych.

W celu badania mleka na czystość wz. oznaczenia ilości tłuszczu w niem zawartego należy można dla mleczarń i w celu kontroli na targach następujące p-o-s-p-i-e-s-z-n-e m-e-t-o-d-y.

Metody pospieszne.

1. Mleczna waga Quevenne-Müller'a (czyli laktodensimetr).

Mleczna waga, fig. 123, jest to areometr, na którym odczytuje się wprost pozanurzeniu c.g. mleka. Na osi jego znajduje się tylko drugie i trzecie miejsce dziesiętne (tak zwane) stopnie mleka. Przez postawienie przed niemi liczby 1·0 oznaczają one rzeczywisty ciężar gatunkowy tak że np. 31 stopni mleka odpowiada zupełnie c.g. 1·031. Dla całego mleka c.g. przypada pomiędzy granicami 29-34 (zatem 1·029—1·034), pośrednio zaś na 31·5 czyli 1·0315.

Skala umieszczona po prawej stronie osi ma w przybliżeniu w odsetkach podawać ilość dodanej wody do całego mleka. Jeżeli np. c.g. przypada pomiędzy granicami 26-29 (1·026-1029), to przypuścić można dodatek 10% wody itp. Ponieważ zaś c.g. zmienia się odpowiednio do ciepłoty, to badane mleko doprowadzić potrzeba do 15° C., ponieważ przyrządy uregulowane są na ten stopień ciepłoty.

Chr. Müller obrachował tablice, według których odczytuje się wprost rzeczywisty c.g. mleka przy 15° C., badanego areometrem przy ciepłocie niższej lub wyższej od 15° (p. tabl. VIII N. 1 i N. 2.).

Mleczna waga Quevenne-Müller'a jest urządzoną równocześnie do badania mleka odśmietankowanego. Liczby podające dodaną ilość wody umieszczone są po lewej stronie skali.

Jeżeli mleko przez odśmietankowanie utraci tłuszcz gatunkowo lżejszy, to to mleko pozbawione tłuszczu tz. „niebieskie" czyli chude mleko będzie mieć wyższy c.g., który się w ogólności waha pomiędzy liczbami 1·0325–1·037. Zatem stopnie odśmietankowanego mleka leżą niżej, ~~niż~~ od stopni całego, czystego mleka.

Gdy więc c.g. badanego mleka leży pomiędzy liczbami 1·029–1·033 (czyli pomiędzy 29–33°), to wykazuje czystość c-a-ł-e-g-o mleka, lub dodatek 10% wody do odśmietankowanego mleka.

Jest zatem bardzo łatwo odśmietankowane ~~zatem c.g. cięższe~~ a więc gatunkowo cięższe mleko przez dodanie wody sprowadzić do normalnego ciężaru, właściwego dla całego mleka.

Oznaczenie j-e-d-y-n-i-e c.g. mleka nie jest jeszcze stanowczym dowodem czystości mleka; równocześnie potrzeba zatem oznaczać ilość tłuszczu.

Fig. 123.

Mleczna waga Quevenne-Müller'a

Uw. Nie można oznaczać c.g. mleka za pomocą wagi mlecznej w ś-w-i-e-ż-e-m mleku, ponieważ ono gęstnieje cokolwiek po wydojeniu, już to skutkiem pęcznienia pernika, już to powolnego krzepnięcia tłuszczu. Jeżeli się zatem bada świeżo wydojone mleko, to oznaczenie c.g. mleka trzeba przeprowadzić jeszcze raz na drugi dzień.

2. Śmietankomierz Chevallier'a
(Cremometer).

Do pospiesznego oznaczenia tłuszczu w mleku używa się śmietankomierza Chevallier'a, fig. 124. Jestto cylinder szklanny na 25 ctm. wysoki i 4 ctm. szeroki w średnicy, podzielony na 10 równych części; aż po punkt 0 mieści się w nim 100 cc. mleka. Przestrzeń od 0 do 50 podzielona jest jeszcze na części, z których każda odpowiada 1 cc.

Dobrze wymieszane mleko wlewa się do cylindra aż po 0 i odstawia w ciepłocie piwnicznej na 24 godzin i potem obserwuje, jak wiele ~~wytworzyło się objętości~~ śmietanki ~~w górnej części cylindra~~. na objętość wydzieliło się w górnej części cylindra.

Dobre całe mleko powinno tworzyć warstwę na 10–14%; półodśmietankowane zaś 6–8%.

Dalej należy jeszcze w śmietankomierzu ~~Ważnem jest~~ zbadać ~~jeszcze~~ c.g. mleka odśmietankowanego, ~~w śmietankomierzu~~ aby ocenić przez porównanie jego ciężaru z pierwotnym ciężarem mleka, przy uwzględnieniu uzyskanej warstwy śmietanki, czy mleko całe roztworzonem było wodą lub też rozcieńczone odśmietankowanem mlekiem.

Odśmietankowane mleko odpowiadające czystemu całemu mleku musi wykazywać wyższy c.g. o 0·02–0·035 czyli o 2–3½ stopni więcej ~~niż~~ od pierwotnego mleka.

Jeżeli odśmietankowane mleko nie wykazuje o tyle więcej stopni i ilość śmietanki pierwotnego mleka leży pomiędzy 8–10%, to do mleka dodanem było poprzednio półodśmietankowane mleko. Jeżeli jednak odśmietankowane mleko wykazuje c.g. tylko

o 0·015 – 0·02 wyższy, czyli o 1·5 – 2° więcej od pierwotnego mleka i ilość śmietanki wynosi 6-8%, to trzeba przypuszczać, że dodanem było mleko zupełnie odśmietankowane.

Jeżeli zaś c.g. odśmietankowanego mleka prawie lub zupełnie się równa (1° różnicy) pierwotnemu mleku i dowozy tylko bardzo małą warstwę śmietanki, to takie mleko jest nietylko do pół odśmietankowane lecz także i wodą rozcieńczone.

Fig. 124. Śmietankomierz Chevallier'a

Fig. 125. Laktobutyrometr. (Mastomierz mlekowy).

Uw. Przy tej sposobności wspomnieć można o alkalikremometrze Quesneville'a, polegającym na odśmietankowaniu mleka przy dodaniu tegu alkalicznego i na ogrzewaniu, dalej o metodzie Short'a – polegającej na ogrzewaniu mleka z alkaliami aż do zmydlenia całego tłuszczu, potem na wydzieleniu kwasów tłuszczowych za pomocą kwasu siarkowego a wreszcie na odmierzeniu warstwy tłuszczowej.

3. Laktobutyrometr Marchand'a

(ulepszony przez Salleron'a równie jak przez Tollens'a i Schmidt'a).

~~Laktobutyrometr~~ Laktobutyrometr (fig. 125) składa się z wązkiej rurki śmietankowej, która podzielona jest na części po 10 cc i to od 0-30 cc. Część zaś rury od 0-30 jest podzielona znowu na 1/10 cc. Do niej wlewa się dobrze w-y-m-i-ę-s-z-a-n-e-g-o mleka po kreskę liczbą 10 oznaczoną (zatem 10 cc., na fig. po I), potem doda-

je albo 2-3 kropel ługu sodowego (p. Marchand'a) albo 3-5 kropel kwasu octowego (p. Tollens'a i Schmidt'a) i dolewa eteru aż po kreskę 30 (= E). Całość kłóci się aż do utworzenia się jednostajnej mięszaniny (i to tak długo, dopóki się jeszcze eter od mleka oddziela. Ługu sodowego albo kwasu octowego dodaje się w tym celu, aby przyspieszyć rozpuszczenie się tłuszczu mlekowego w eterze. Po dokładnem wykłóceniu mleka z eterem dolewa się 10 cc wyskoku (90-92° Tr.) tj. po kreskę 30 (po A) i ponownie kłóci. Po dodaniu wyskoku wydziela się znowu tłuszcz z warstwy eterowej i zbiera się w krótkim czasie nad cieczą jako ciekła, eter zawierająca warstwa tłuszczu, szczególniej po wstawieniu rurki do cylindra blaszanego napełnionego wodą ogrzaną do 40° C. Dolna warstwa składa się z cieczy jasnej i z wydzielonego sernika który opada na dno.

B. Tollens i Fr. Schmidt obrachowali odpowiednią tablicę, która podaje wprost odsetki tłuszczu (zawarte w 100 cc mleka) odpowiadające wydzielonym i odczytanym 1/10 cc roztworu tłuszczu w eterze.

Tablica ta znajduje się przy końcu pomiędzy tablicami pomocniczemi pod N. IX.

4. Sposób oznaczania tłuszczu za pomocą areometru według Fr. Soxhlet'a

Ten sposób polega na tej zasadzie, że oznaczoną ilość mleka kłóci się z ługiem potasowym i oznaczoną ilością eteru przyczem eter odciąga całą ilość tłuszczu z mleka i i powstaje roztwór tłuszczu w eterze, którego c.g. stoi w pewnym stósunku do rozpuszczonego tłuszczu z mleka

ka. (Naturalnie w tem przypuszczeniu, że tłuszcz z mleka ma ten sam c.g., na co zresztą zgodzić się można).

Do przeprowadzenia tej metody potrzeba:

1. przyrządu do ~~przeprowadzenia~~ oznaczenia gęstości, z trzema rurkami opatrzonemi podziałką do odmierzania mleka, ługu potasowego i eteru, również kilku flaszek do kłócenia.

2. ługu potasowego o c.g. 1·26–1·27,

3. eteru nasyconego wodą,

4. eteru zwykłego,

5. naczynia, co najmniej na 1 l., napełnionego wodą o ciepłocie doprowadzonej do 17–18°C. Przy przeprowadzaniu odrazu kilku prób naczynie to musi być odpowiednio większem. Przy wyższej ciepłocie pokojowej 17°, przy niższej 18°C. przyjmuje się za początkową ciepłotę.

Przeprowadzenie doświadczenia: 200 cc. dokładnie wymięszanego mleka ostudzonego lub ochłodzonego do 17·5°C. odmierza się za pomocą pipety do flaszki (do kłócenia przeznaczonej) na 300 cc., resztę zaś mleka z pipety wydala się przez wydmuchiwanie.

W ten sam sposób odmierza się 10 cc ługu potasowego za pomocą małej pipety, wlewa się do mleka, skłóca dobrze i dodaje 60 cc eteru nasyconego wodą odmierzonego za pomocą trzeciej pipety. Eter podczas odmierzania powinien mieć ciepłotę 16·5–18·5°C (normalnie 17°C).

Flaszkę zatyka się korkiem albo zatyczką kauczukową, skłóca ~~się~~ silnie przez 1/2 minuty i wstawia do wody o ciepłocie 17-18° C., poczem dalej kłóci przez pół godziny w ten sposób, że wstrząsa się flaszkę co pół minuty 3-4 razy w kierunku pionowym. ~~Poczem~~ Wreszcie pozostawia się flaszkę na 1/4 godziny albo na dłużej w spokoju, dopóki się nie oddzieli jasna warstwa w zwężonej części szyjki. Zebranie i wyjaśnienie się tej warstwy można przyspieszyć, jeżeli się flaszkę wirowo powoli obracać będzie, do czego może służyć przyrząd Soxhlet'a Fr. umyślnie w tym celu zbudowany a na fig. 126 przedstawiony.

Fig. 126.

Engström poleca w celu szybszego wydzielania się eteru z tłuszczu dodawać 20-30 kropel kwasu octowego, potem silnie kłócić po ścięciu się mleka, dodać 60 cc eteru do mleka a nakoniec 13-15 cc ługu potasowego. G. Schmöger poleca dodać 10 grm rozczynu siarkanu potasowego i obrachowywać ilość tłuszczu według jego metody. Jest zupełnie obojętnem czy na powierzchni zbierze się cała ilość rozczynu tłuszczowego czy też tylko część jego, jeżeli tylko cieczy jest na tyle ~~ona dostateczną jest~~, aby w niej areometr swobodnie pływał. Rozczyn musi być zupełnie jasnym. Z mleka bardzo tłustego (4·5-5%) eter wydziela się znacznie wolniej, niekiedy przez 1-2 godzin. W takich wypadkach dobrze jest wstawić flaszkę poziomo do wody, jeżeli naczynie jest odpowiednio obszernem.

Przyrząd fig. 127 jest złożony w następujący sposób:

Statywa zakończona 2 ramionami ~~w odpowiednich ramionach~~ dźwiga chłodnicę A, której rurki odprowadzające są połączone za pomocą krótkiej rurki kauczukowej z kawałkiem rurki szklannej. Ramiona sta

tywy są na obwód osi ruchome, tak że chłodnicę można przystosować ustawić. W środku chło-
dnicy znajduje się rurka szklanna B, o dwa mm szersza od rurki areometru. Areometr (mimo
to mógłby jednak płytko lub głęboko się weisnąć w dolny otwór tej rurki, dlatego posiada on
trzy obwódki zwrócone ku wewnątrz ~~one od strony wewnętrznej u~~ (3 otwory). Górny jej otwór szczelnie (tylko ciasnym) zatyka się korkiem.

W rurce areometru C umieszczona jest skala (stopni) od 66–43, które odpowiadają
e.g. od 0·766 – 0·743 przy 17·5° C.

W płynwaku areometru użytym jest ciepłomierz Celsius'a, którego stopnie
podzielone są jeszcze na 5 części, tak że wygodnie odczytać można nawet 0·1° C. Dolny (zwężony)
koniec rurki B, wystający po za chłodnicę A, połączony jest krótkim wężem kauczukowym
z kolankowato zagiętą rurką szklaną D, która sięga przez korek aż do flaszki D; (przez) drugi
otwór korka przechodzi również kolankowata, krótka ramienna rurka F. Na rurce ka-
uczukowej pomiędzy B a D umieszcza się zaciskacz. Do drugiej strony (przy) stalowy
mocowane są jeszcze
~~ciśnione są również~~ (przy) szczypce (na mleko, Tug i ster.
przemazane
Przy przeprowadzeniu doświadczenia napełnia się chłodnicę wodą o
~~W chwili kiedy poziom górny kończy rurki B zaczyna się do chłodnicy~~
temperaturze 17·5° C. (w ten sposób że dolny koniec rurki kauczukowej B zanurza się w naczyniu z wodą, przez górny zaś otwór B)
zanurzając dolny koniec rurki kauczukowej B w naczyniu z wodą i
gdy ~~poziom wody w chłodnicy~~ (poziom wody w chłodnicy) ~~napełni się wodą wypełni~~ (pełny będzie) łączy się oba końce rurek kauczu-
kowych małym kawałkiem rurki szklanej. Pozostałe (wolna) flaszkę z mlekiem i z ostrzem ~~oddy-~~
~~chnie~~, wkłada (szczelnie korek E i rurkę D tak ~~głęboko~~ (głęboko) wsuwa, aby koniec jej nie dosięgał
powierzchni warstwy elektrycznej. Po połączeniu krótkiej rurki F z mieszkiem gumowym i po odetka-
niu korka w rurce B umieszczonego ściska się powoli mieszek, a jasna ciecz elektryczna

przechodzi do rurki B i po pewnym czasie podnosi areometr C. Gdy areometr już swobodnie pływa zamyka się ściskacz i rurkę B korkiem zatyka aby eter nie zwietrzał. Po 1 lub 2 minutach, gdy nastąpiło wyrównanie się ciepłoty odczytuje się stan skali (przyczem można poruszać areometrem przez poruszanie chłodnicy wz. ramion ją utrzymujących). Ponieważ (jak wiadomo) c.g. zmniejsza się przy p

Fig. 127

Przyrząd Soxhlet'a do areometrycznego oznaczania tłuszczu.

wyższonej ciepłocie, a zwiększa się przy niższej ciepłocie, to przy oznaczaniu c.g. roztworu tłuszczu uwzględniać potrzeba także i ciepłotę. Zatem na krótki czas przed lub po odczytaniu stanu areometru odczytuje się aż do 1/10 cz. stopnia ciepłotę cieczy na ciepłomierzu umieszczonym na pływaku areometru. Jeżeli ciepłomierz wykazywał dokładnie 17·5° C., to ciężar wykazany przez areometr jest dokładnym, w przeciwnym razie c.g. odczytany sprowadzić potrzeba do 17·5° C., na każdy stopień C. powyżej 17·5° C. dolicza się 1° do odczytanego stanu areometru lub odciąga 1° z stanu areometru na każdy stopień C. poniżej 17·5° C. Tabela X. N. 1 podaje ilość tłuszczu w odsetkach na wagę z znalezionego c.g. przy 17·5° C.

Aby zaś po skończeniu ~~badania~~ (doświadczenia) pierwszego przyrząd był w krótkim czasie gotowym do następnego badania należy podnieść ~~się~~ cokolwiek korek w flaszce D, przez co ciecz z areometru do niej spłynie. Poczem wymywa się wnętrze rury B i areometru przez ~~oblewanie~~ opłókanie ich pewną ilością eteru. ~~Poczem~~ Wreszcie w celu dokładnego oczyszczenia i wysuszenia przyrządu przepuszcza się przez niego jeszcze silny prąd powietrza.

Ta metoda areometrycznego oznaczania tłuszczu dawała zgodne wyniki przy licznych porównawczych rozbiorach według wagi, używaną jednak była początkowo tylko do całego mleka; przy mleku c-h-u-d-e-m albo o-d-ś-m-i-e-t-a-n-k-o-w-a-n-e-m o zawartości 1% tłuszczu tworzy się podczas kłócenia przepisanych ilości mleka, ługu i eteru gęsta galaretowa masa, w której nawet po kilku dniach śladu oddzielania się warstwy eterycznej nie widać. W takich przypadkach dodaje Soxhlet (do badanego mleka) jeszcze małą ilość rozczynu mydła.

Rozczyn mydła (do tego doświadczenia potrzebny w ten sposób, że) przysposabia się (odważa się) 15 g stearyny i rozgotowuje ją na łaźni wodnej przez kilka minut w 25 cc wyskoku i w 10 cc ługu potasowego (c.g. 1·27 i po rozpuszczeniu rozprowadza otrzymaną ciecz wodą przekroploną do 100 cc. Z wyjaśnionego rozczynu mydła — stearynianu potasowego — dodaje się do odmierzonego mleka, znajdującego się we flaszce około 0·4 – 0·5 = 20 – 25 kropel, silnie skłóca i zresztą postępuje w powyższy sposób.

Przy chudem mleku używać potrzeba osobnego areometru do niższych c.g. Do odczytywania odsetkowej ilości tłuszczu służy tablica N. X. 2. Poprawki co do ciepłoty uskutecznia się tak powyżej jak i poniżej 17·5° C. w podobny sposób jak przy całem mleku.

Uw. Wielu pracowników na tem polu, jak J. Skalweit i J. Klein utrzymują, że metodę Soxhlet'a trzeba jeszcze poddać rewizyi, ponieważ metody oznaczania tłuszczu na wagę (p. Adams'a) większą ilość tłuszczu wykazują. Badania zaś Swedner'a nie wykazały żadnych różnic.

Jeżeliby zaś (słusznem) było mniemanie Klein'a), to nie metoda, lecz tablice

potrzebują pewnej poprawki. J. Klein ~~doszedł~~ udowodnił także, że mléko transportowane zawsze więcej tłuszczu wydaje, niż mleko badane przed transportem. Wreszcie w eterze ściągniętym z nad mléka po kilku dniach ma się znajdować nierównie więcej tłuszczu — prawdopodobnie w skutek utworzenia się mydła.

Cronander zmienia o tyle metodę Soxhlet'a, że nieoznacza c.g. rozczynu eterowego, lecz po zlaniu i wyparowaniu eteru mierzy tłuszcz pozostały w rurce skalą opatrzonej.

5. Laktokryt.

Laktokryt polecić można szczególnie tym mleczarniom, które płacą za mléko w stósunku do ilości tłuszczu w niem zawartego, ponieważ ~~za~~ przy pomocą jego można w jednym i tym samym ~~dnakowym~~ czasie zrobić większą ilość prób.

Fig. 128. Laktokryt.

Fig. 129. Rurka próżna przed wirowaniem.

Fig. 130. Rurki po wirowaniu.

3·0% 3·5% 4·0% tłuszczu.

Doświadczenie dokonane przy pomocy laktokrytu polega na tem, aby sernik rozpuścić ~~za pomocą~~ w nadmiarze kwasów i tym sposobem uwolniony tłuszcz zebrać ~~za~~ przy pomocy siły odśrodkowej. Wysokość warstwy tłuszczu można tutaj wprost odczytać. Konstrukcya laktokrytu jest o tyle do Laval'owskiego separatora przystósowaną, że tenże po wyjęciu ciała wirującego włożonym być może w osłonę separatora. Składa się on zaś z następujących części:

1. z tarczy wirującej i wału osadzanego w statywie separatora (rozdzielacza);

2. z 12 skalą opatrzonych rurek, które u ~~nóg~~ podstawy mają czopek metalowy, platyną powleczony, u góry przykrywką metalową z bardzo małym otworem;

3. z puszki metalowej, platyną powleczonej, szczelnie przystającej do nogi rurki, którą to puszkę napełnia się odpowiednio przygotowanem mlekiem;

4. z dwóch pipet na 10 cc do odmierzania mleka i kwasu;

5. z łaźni wodnej z rurą kauczukową do ~~od~~prowadzania pary wodnej; z naczyń szklannych przeznaczonych do zagotowywania próbek mleka, dalej z rurki szklannej i korków;

6. z flaszki z kwasem;

7. z odpowiedniej szafeczki, służącej zarazem do ustawiania w niej naczyń szklannych, podczas odmierzania próbek mleka i kwasu;

8. z nakrywki z rurą do prowadzenia pary w celu ogrzewania tarczy.

Badanie przedsiębierze się w następujący sposób:

z całej ilości mleka najdokładniej wymięszanego odmierza się za pomocą pipety próbkę 10 cc i wlewa do jednej ~~z~~ dodanych rurek o pojemności 30 cc. Z drugiej pipety dolewa się 10 cc mięszaniny, składającej się z 95 cc zgęsz. kwasu octowego i 5 cc. zgęsz. kwasu siarkowego, ciecze skłóca się i rurkę wstawia do naczynia z gotującą się wodą. Po ogrzewaniu przez 7–8 minut ciecz przybiera barwę fioletową; w celu dokładnego wymięszania skłóca się ją i przelewa do puszki metalowej, która jak powyżej

już powiedziano, szczelnie przystaje do nogi rurki szklannej. Jeżeli się teraz wstawi nogę rurki do zupełnie napełnionej rurki, to ciecz wstąpi przez otwór w rurce do samej rurki, a nadmiar cieczy wypłynie przez mały otwór znajdujący się w przykrywce.

Tak napełnioną rurkę umieszcza się w ten sposób w jednem z zagłębień promienisto włożonych, że puszka leży przy obwodzie tarczy.

Tarczę laktokrytu wprowadza się w ruch o szybkości separatora (6-7000 obrotów na minutę). Po upływie prawie 5 minut tłuszcz ~~jest skupionym i wydzielonym~~ się wydziela i zbiera w środku, w wązkiej części rurki opatrzonej skalą.

Tarczę laktokrytu sprowadza się w ten sposób do spoczynku że się ją powoli objema rękami przytrzymuje, ostatnim jednak obrotom pozostawia się swobodę, aby ~~się rurki~~ rurek ~~ze swego~~ ich łożyska nie poruszyć.

Poczem wyjmuje się rurkę wielkim i wskazującym palcem, trzyma ~~się~~ ją prostopadle do światła i odczytuje z łatwością ilość stopni, wz. podziałek wypełnionych jasnym wydzielonym tłuszczem. Jedna podziałka tj. jeden stopień odpowiada 0·1% tłuszczu tj. 0·1% tłuszczu znajdującego się w 100 cc mleka. Aby zaś ilość tę obrachować na odsetki co do ciężaru, potrzeba znalezioną liczbę podzielić przez c. gat.

Zdarza się niekiedy, że w tłuszczu znajduje się grudka nierozpuszczonego sernika, w takim więc razie ~~próbę~~ doświadczenie przeprowadzić należy po raz drugi. Jeżeliby zaś podczas odczytywania rurka za nadto się oziębiła i przez to zmniejszyła się długość wa

stwy tłuszczu, to wystarczającem jest zanurzyć rurkę przez krótki czas w ciepłej wodzie; przez co objętość roztworu tłuszczowego doprowadzi się do pierwotnej objętości.

Doświadczenie nauczyło, że próby robione z chudem mlekiem i z maślanką wydają za niskie rezultaty; w takich razach, odpowiednio do tego, czy mleko zawiera mniejszą lub większą ilość tłuszczu, dolicza się do odczytanej ilości ~~pewną~~ mniejszą lub większą część odsetkową.

Jeżeli więc laktokryt wykazuje ilość tłuszczu aż do							0·1%	to należy			dodać	0·3%
"	"	"	"	"	"	pomiędzy	0·1 a 0·5	"	"	"		0·25 "
"	"	"	"	"	"	"	0·5 " 0·6	"	"	"		0·20 "
"	"	"	"	"	"	"	0·6 " 0·7	"	"	"		0·15 "
"	"	"	"	"	"	"	0·7 " 0·8	"	"	"		0·12 "
"	"	"	"	"	"	"	0·8 " 1·0	"	"	"		0·10 "
"	"	"	"	"	"	"	1·0 " 1·5	"	"	"		0·05 "

Następujące błędy zaś wpływać mogą na niedokładność prób robionych przy pomocy laktokrytu:

1. Jeżeli nie skłóca się dostatecznie silnie ogrzanej mięszaniny mleka i kwasu.

2. Jeżeli przy kłóceniu dostają się do mleka bańki powietrzne;

3. jeżeli nie zbyt pospiesznie postępuje się przy odmierzaniu mleka, albo przy wkładaniu rurki do puszki napełnionej już mięszaniną mleka ~~lub~~ i kwasu;

4. jeżeli rurki przy nagle wstrzymanym ruchu tarczy laktokrytu usunięte

zostaną z swych łożysk.

Na tej samej zasadzie polega ręczny przyrząd do badania mleka: „Victoria", wyrabiany przez firmę Watson, Laidlow i Spka w Glasgowie w Anglii.

6. Optyczne przyrządy do badania mleka.

Oprócz tych w praktyce stósowanych sposobów badania istnieje jeszcze wielka ilość projektów, które wykazują częściowo większe zafałszowanie, jednak zupełnie zawodzą przy ścisłych oznaczeniach. Te metody stósowanemi być mogą przez drobnych odbiorców piekarzy albo w gospodarstwie domowem, gdzie rozchodzi się o przybliżone, najszybsze i najwięcej pojedyńcze ocenienie jakości mleka. Wszystkie te zaproponowane metody polegają tem, że mleko jest tem więcej nieprzeźroczystem, im więcej kuleczek tłuszczowych zawiera i na odwrót jest tem więcej przeźroczystem, im więcej odśmietankowanem zostało wz. im więcej zmniejszyła się ~~ich~~ ilość kulek tłuszczowych przez dolanie wody. Na tej własności mleka zasadza się także laktoskop Feser'a.

~~Laktoskop~~ Przyrząd ten składa się z cylindrycznego naczynia o dnie zwężonem, w którem zatopiony jest stożek z szkła mlecznego. W celu badania odmierza się 4 cc mleka, wlewa do cylindra i wśród ciągłego mięszania dolewa tyle wody, że rozpoznać można pięć czarnych kresek znajdujących się na szklannym stożku. Liczba umieszczona na przyrządzie znajdująca się w tej wysokości co zwierciadło cieczy badanej, podaje wprost ilość tłuszczu w liczbach odsetkowych. Jeżeli kreski wyraźnie rozpoznać można przy dodaniu około (2½ r.) 10 cc. wody, to takie mleko jest podejrzanem co do swego składu i potrzeba jezbadać na drodze chemicznej.

Inne optyczne przyrządy do badania mleka są następujące: laktoskop Donné'go, Vogla, Trommer-Vogla, Seidlitz'a, Reischauer'a, braci Mittelstrass'ów w Magdeburgu, zwierciadło mleczne Heusner'a itd.

Według okoliczności posługiwać się też można i mikroskopem. Przy czystem całem mleku i 200 r. powiększeniu kuleczki tłuszczu ~~są zbite~~ leżą blisko obok siebie ~~ułożone~~; jeżeli woda była dodaną do mleka leżą w pewnem oddaleniu od siebie albo znajdują się między niemi większe przestrzenie nie zawierające tych kuleczek, przy częściowem odśmietankowaniu zaś mleka znachodzą się pojedyńczo większe kuleczki tłuszczu albo też ich zupełnie brakuje.

Chemiczne badanie mleka.

1. Oznaczenie ciężaru gatunkowego.

a) Za pomocą piknometru.

Do oznaczenia c.g. mleka używa się piknometru o objętości 20-50 cc., przedstawionego na fig. 131.

Fig. 131. Piknometr.

Najpierwej oznacza się najdokładniej ~~jego~~ piknometru pojemność, przyczem notuje się ciężar suchej kolbki samej przez się; potem ~~po~~ napełnia się ją dokładnie wodą przekroploną o ciepłocie 15° C., ~~po~~ wydala za pomocą rurki włoskowatej umieszczonej w zatyczce nadmiar wody i ~~po~~ szybko ~~kiem obtarciu~~ obciera bibułą wodę przyczepioną do ścian i waży się w celu przekonania się o ciężarze wody zawartej w piknometrze.

W celu oznaczenia c.g. mleka kolbkę napełnia się ~~potem~~ mlekiem dobrze wymięszanem o ciepłocie 15° C., odwa-

za ponownie i wynajduje ciężar g. mleka przez proste podzielenie ciężaru mleka przez ciężar wody.

b) za pomocą westfalskiej wagi.

Westfalska waga składa się 1. ze statywy tj. z słupa wewnątrz wydrążonego L i z nogi okrągłej F, opatrzonej jeszcze śrubką w celu pionowego ustawienia wagi. 2. Z ~~ramienia~~ drążka poziomo umieszczonego, podpartego w miejscu H i ruchomego, na osi H. Drążek (balka) może być podnoszony ~~być obniżaną lub w górę podnoszoną przy pomocy śrubki P. 2. Z balki spoczywającej na osi H~~ lub ~~opus~~ obniżany przy pomocy śrubki P.; po prawej jego stronie znajdują się liczby od 1 do 10 i nacięcia, na które zawiesza się koniki. Po drugiej stronie balki w tym samym poziomie jest umieszczony stożek J, który służy jako punkt 0 przy ustawianiu wagi. 3. Z pływaka wiszącego na drucie platynowym m n; ~~który jest~~ pływak służy zarazem ciepłomierz~~em~~, jest na 40 mm długi~~m~~ a 5 mm szeroki~~m~~ w średnicy, i ma znak ~~z marką oznaczającą~~ za dla normalnej ciepłoty (15° C.).

4) Z kilkunastu różniących się między sobą wielkością ciężarków – koników –, ~~z których~~ trzy największe A, A_1 i A_2 równe są ciężarowi tej objętości wody przekroplonej o 15° C., jaka jest wyparta przez pływaka; pozostałe ciężarki B i C są od poprzednich i między sobą dziesięć razy lżejsze, zatem B jest dziesięć razy lżejszem od A, C dziesięć razy lżejszem od B a sto razy lżejszem od A. Ciężarek A_2 jest wygięty w uszko i używa się tylko przy ważeniu cieczy mających ciężar gat. wyższy ponad 1·0; jeżeli się go zawiesi na haczyku w ten sposób, jak to fig. 132 przedstawia, to c. g. = 1·0. Inne ciężarki są od wewnątrz ponacinane pod kątem ostrym, aby je można zawieszać aż na najgłębszym punkcie nacięć znajdujących się na balce. Fig. 133 podaje różne ciężary gatun

we przy różnem zawieszeniu koników. Oznaczenie ciężaru gat. doprowadzić można aż do czwartej cyfry dziesiętnej. 5. Ze szklannego cylindra o pojemności 80 cc.

Fig. 132. Fig. 133.

Przystępując do odważania należy najpierwej balkę ~~zawiesić~~ umieścić na statywie, potem pływaka na haczyku u balki zawiesić i wagę pionowo ustawić za pomocą śrubki znajdującej się w nodze statywy.

Poczem zanurza się pływaka w cieczy doprowadzonej do 15°C. tak głęboko, aby uszko pływaka i ~~za~~ zwinięty nad nim drut platynowy znajdowały się pod zwierciadłem cieczy. W danym razie trzeba nawet oznaczyć punkt, po który dochodzić ma zwierciadło cieczy i to przez zanurzenie pływaka pierwej w wodzie przekroplonej o 15°C. i zawieszenie ciężarku A_2 jakoteż doprowadzenie do równowagi przez odpowiednie nastawienie balki za pomocą śruby P.

Jeżeli w ~~jakiej~~ pewnej badanej cieczy, która jest lżejszą od wody, pływak nie dosięga należytej głębokości, to w nacięcia znajdujące się na balce nakłada się tyle ciężarków A, B itd., aż balka wagi doprowadzoną zostanie do położenia poziomego, tj. do równowagi przy punkcie J; przyczem największy konik oznacza pierwsze miejsce dziesiętne, konik B drugie miejsce dziesiętne a najmniejszy konik czwarte miejsce dziesiętne.

Przy ważeniu cieczy gatunkowo cięższych od wody, ciężarek A_2 opatrzony uszkiem zawiesza się na haczyku u balki.

Chcąc przekonać się o dokładności ciężarków A_2, A; i A, ustawia się wagę do równowa-

gi z wodą przekroplona o 15° C. przez zawieszenie ciężarka A2 i bada, czy waga z równowagi nie wyjdzie przy przemianie ciężarka A2 na A i A1.

Chcąc zaś dowiedzieć się podziałki na balce jest dokładna, zawiesza się ciężarek A, na 9 i A na 1, albo też ciężarek A na 7 i A1 na 3, albo też A1 i A na 5 itp.; w każdym razie przy kombinacyi obu ciężarków do summy 10 waga nie powinna utracić równowagi, jeżeli podziałka jest dokładna.

W podobny sposób dochodzi się dokładności ciężarków B i C, a mianowicie czy B = 1/10 A i czy C = 1/10 B. Jeżeli waga była ustawiona do równowagi przy zawieszeniu A na 10, to równowaga nie powinna być naruszona przez zawieszenie A na 9 i B na 10; równowaga powinna także nastąpić w razie dokładności ciężarków, jeżeli się A i B zawiesi na 9 a C na 10 i t. d.

Wskazówki co do oznaczania c. g. całkiem świeżego mleka podane są w uwadze str. ~~3 i 4~~.

2. Oznaczenie suchej substancyi wz. wody.

Suchą substancyę wz. wodę oznacza się, wyparowując do suchości 10 g dobrze wymieszanego mleka w szalce platynowej z 15 g wymytego, wyżarzonego piasku kwarcowego (morskiego), przy czem ku końcu wyparowywania miesza się substancyę w celu jej rozpulchnienia dwuważonym lekkim pręcikiem szklanym. Skoro tylko masa wyschnie, ustawia się szalkę wraz z zawartością na jedną godzinę do suszarni ogrzanej do 105° C. i waży się ją po oziębieniu, albo też wysuszа się przy 100° C. aż do sta-

tego ciężaru.

Mimo najwyższej ostrożności nie można uniknąć, aby wysuszone mleko nie przybrało barwy żółtej a jestto w każdym razie znakiem pewnego rozkładu chemicznego. Aby tego uniknąć, należy mleko prawie wysuszone na łaźni wodnej postawić na szalkę z ogrzanym piaskiem i umieścić oboje pod pompą pneumatyczną. ~~Sam zaś~~ Autor zaś niniejszego dzieła proponuje, aby wysuszanie dokończać przy 100°C. w próżni albo w gazie azotu, (powietrzu wolnem od tlenu).

3. Oznaczenie tłuszczu za pomocą wagi.

20-25 g mleka, 10 g piasku i 1 g palonego gipsu wyparowuje się do suchości na szalce Hoffmeister'owskiej. Szalkę wraz z zawartością rozciera się w moździerzu jak najstaranniej i proszek otrzymany wsypuje się do tutki papierowej i wytrawia eterem w przyrządzie (wytrawiaczu) Soxhlet'a nieprzerwanie przez 5 godzin. Poprzednio odważoną kolbkę, która zawiera całą ilość tłuszczu zawartego w mleku, wysusza się po wyparowaniu eteru przez godzinę w suszarni parowej i nakoniec odważa.

Uw. Nie należy wysuszać mleka z samym tylko gipsem palonym, gdyż tenże udziela się częściowo eterowi; ~~gdyż~~ bo według doświadczeń Fleischmann'a i Schmöger'a przy wyciąganiu eterem tłuszczu z mleka wysuszonego z samym gipsem palonym otrzymuje się więcej tłuszczu, niżeli z mleka wysuszonego z piaskiem.

Zamiast piasku i gipsu używają do wysuszania niektórzy chemicy także asbestu,

pumeksu, włókien drzewnych lub bibuły do sączenia.

Th. X Dietrich poleca następujący sposób:

w tym celu zwykłą bibułę do sączenia kraje się w paski na 27 ctm. długie a na 8 ctm szerokie, zwija na odpowiednim walcu drewnianym i robi tutki na 5-6 ctm. wysokie, u dołu zamknięte przez odpowiednie zagięcie brzegów. W podobny sposób przysposabia się tutki z w-a-t-y najczyściejszej biorąc odpowiednio szerokie i długie paski waty, owijając je silnie na około walca o średnicy 20 mm, i robiąc również dno przez skręcenie waty, i wsuwa się je do tutki papierowej. Przez kilkakrotne uderzenie walca o twardą podstawę, wata pod spodem się znajdująca zbija się twardo. Poczem walec drewniany powoli się wysuwa i w miejsce próżne nakłada się waty.

Poczem w odpowiedniej rurce odważa się 15-20 g dobrze zmięszanego mleka i wylewa je na watę. Tutkę napełnioną mlekiem wstawia się na płaską parowniczkę i wysusza przy 60-80° C. Wata wciąga w siebie dokładnie całą ilość mleka, ma zaś te dobre strony, że przedstawia wielką powierzchnię do wyparowywania, ułatwia szybkie wyparowywanie wody jakoteż szybkie i zupełne wyciąganie tłuszczu za pomocą eteru.

Wata zawiera około 0·017%, papier zaś 0·4% części rozpuszczalnych w eterze; użyty zaś na tutkę papier waży tylko około 1·5 g., wata zaś 2·0-2·20 g, więc cała ilość tłuszczu w nich zawartego wynosi około 0·0094 g; błąd więc jaki powstaje przy wyparowywaniu 18 g mleka, może stanowić nadwyżkę około 0·05% tłuszczu.

Adams zamiast waty używa g-r-u-b-e-j p-o-r-o-w-a-t-e-j b-i-b-u-ł-y a chcąc w ten sposób doświadczenie zrobić zwija się pasek bibuły poprzednio eterem odtłuszczonej na 63 mm. szeroki a na 577 mm

długi na 2 pierścienie o 35 mm średnicy z drutu platynowego skręcone. Zwitek ten wysusza się przy 100° C. Przez ten czas odważa się 5 cc dobrze wymieszanego mleka do kubka szklannego nie-większego od tego zwitka z bibuły. Kubek nakrywa się podczas całej operacyi. Zwitek po wysuszeniu wsuwa się do kubka, bibuła zaś wciąga w siebie całą ilość mleka. Teraz wy-ciąga się ostrożnie zwitek z kubka, kubek odważa, w celu dowiedzenia się wiele ważyło mleko, które wsiąkło w bibułę, zwitek zaś ustawia się suchym końcem na talerzyku płaskim i u-mieszcza w suszarni. Po jednogodzinnem suszeniu zwitek bibuły nadaje się już do wytrawia-nia. Ilość tłuszczu oznaczyć można w dwojaki sposób i to albo wprost przez odważenie po-zostałości po wyparowaniu eteru albo pośrednio według różnicy ciężaru zwitka bibuły, który w tym celu przed i po wytrawieniu odważyć należy.

Wiele doświadczeń stwierdziło, że postępując według metody Adams'a wy-najduje się 0·3–0·4% tłuszczu więcej, niż według metody Fr. Soxhlet'a.

Chociaż więc tę ostatnią metodę uznano za niedokładną i za wymagającą po-prawy, to mniemanie to nie jest uzasadnionem, gdyż różnica zależeć może od uży-tej bibuły, która zawierać może niekiedy żywiczne sole wapniowe, którym rozpuszczanie się w eterze ułatwia kwaśna właściwość mleka.

W. Schmid poleca następujący sposób w celu s-z-y-b-k-i-e-g-o oznaczenia tłu-szczu w mleku: do rurki odczynnikowej, podzielonej na 1/10 cc. o pojemności 50 cc – St. Boudyński poleca w tym celu używać rurki kalibrowanej z dwoma kulami – wlewa się 10 cc. mleka albo 5 cc. śmietanki, dodaje 10 cc HCl, zagotowuje wśród wstrząsania, aby

ścięte białka napowrót się rozpuściły, oziębia do 40°C. i dolewa 30 cc. eteru. Teraz ciecze skłóca się silnie, pozostawia przez 15-20 minut przy ciepłocie pokojowej albo co lepiej na łaźni wodnej ogrzanej do 40°C., odmierza dokładnie objętość eteru i pipetą ściąga 10-20 cc po zupełnem jasnem odstaniu cieczy, tak aby eter kropelki wody nie zawierał. Eter wlewa się do odważonej parowniczki porcelanowej, wyparuwuje na łaźni wodnej, wysusza przez niejaki czas w łaźni powietrznej przy 100°C. i wreszcie odważa.

Na podobnej zasadzie polega metoda oznaczania tłuszczu w mleku podana przez B. Röse'go. Do kolbki na 50 cc odważa się około 20 g mleka, dolewa 2 g amoniaku, ciecz amoniakalną przelewa się do burety mającej kurek szklanny, w celu rozdzielania cieczy, kolbkę spłukuje się wodą i wyskokiem, wreszcie ciecz w burecie skłóca z eterem etylowym i naftowym. Po oddzieleniu się warstwy eterowej od warstwy wodnej (prawie po 1/4 godziny), odczytuje się wysokość tejże warstwy, odlewa pewną krotną część wyciągu eterowego (np. około 25 cc. z całości zawierającej 120-125 cc.) do odtarowanej kolbki, podparuwuje eter i odważa pozostały tłuszcz.

Jeżeli do rozbioru przysłane mleko jest (jak w lecie) już skwaśniałe i z-s-i-a d-t-e, to przez samo mięszanie trudno (jest otrzymać jednolitą mięszaninę.) ~~je doprowadzić do jednostajnej masy~~. W takich razach dodaje się do niego kilka kropel amoniaku, lub ługu potasowego 40% (którego ~~który jest mniej polecenia (godnym)~~ jednak nie polecam), aż do oddziaływania alkalicznego i kłóci się przez dłuższy czas. Jeżeli kilka kropel nie wystarcza, to odmierza się pewną część ługu i robi potem poprawkę co do znalezionej ilości tłuszczu.

Do wysuszania takiego mleka poleca M. Kühn mieszaninę składającą się z piasku, gipsu i z 1-3 g kwaśnego siarczanu potasowego, który zapobiega zmydlaniu się tłuszczu z niepotrzebną solą alkaliczną. W tym celu można przed wysuszeniem ciecz zobojętnić także i kwasem octowym.

W mleku z siarem tak tłuszcz jak i sucha substancyę należy (dwa razy) oznaczać.

Z siarczego, kwaśnego mleka przechodzą w wyciąg eterowy niekiedy dość znaczne ilości „k-w-a-s-u m-l-e-k-o-w-e-g-o"; G. Schmöger poleca zatem wyciąg eterowy zakwasić z gorącą wodą, po chłodzeniu przesączyć przez wilgotny sączek i tłuszcz zebrać naprzód do kolbki za pomocą eteru i wytrząsku.

Manetti i Musso znaleźli, że eterowy wyciąg z mleka (szczególniej kwaśnego) zawiera niekiedy ciemno czerwone kropelki, które są rozpuszczalne w eterze i w wodzie, nierozpuszczalne zaś w dwusiarczku węgla; H. Pillhausen, który również zauważył te ciemno czerwone kropelki, jest tego mniemania, że swemi własnościami zbliżają się one więcej do dekstryny niż do cukru mlekowego.

4. Obwachowanie ilości tłuszczu wz. ilości suchej substancyi.

Z wielu zaproponowanych w tym celu formułek podaję w ostatnich czasach przez W. Fleischmann'a wynalezioną formułkę, opartą na tem założeniu, że c.g. tłuszczu mlekowego przy 15° C. = 0·93 a c.g. odtłuszczonej suchej substancyi = 1·584 g.

Jeżeli s = suchej substancyi, t = tłuszczu a g = c. g. mleka, to:

$$s = 1{\cdot}2\,t + 2{\cdot}665\,\frac{100g - 100}{g}$$

$$t = 0{\cdot}833 - 2{\cdot}22\,\frac{100g}{g} - 100.$$

Jeżeli zatem znaleziono w mleku:

c. g. (g) = 1·0315, tłuszczu (t) = 3·50 % a suchej substancyi (s) = 12·30 % to

$$s = 1{\cdot}2 \times 3{\cdot}50 + 2{\cdot}665 \times \frac{100 \times 1{\cdot}0315 - 100}{1{\cdot}0315} = 12{\cdot}33\,\%$$

i

$$t = 0{\cdot}833 \times 12{\cdot}30 - 2{\cdot}22 \times \frac{100 \times 1{\cdot}0315 - 100}{1{\cdot}0315} = 3{\cdot}44\,\%$$

Formułki te służyć zatem mogą do kontroli przeprowadzonych oznaczeń.

5. Oznaczenie całego azotu.

15–20 g mleka miesza się wprost w odpowiedniej kolbce z 20 cc. kwasu siarkowego używanego przy metodzie Kjeldahl'a, ogrzewa nad łaźnią wodną albo nad małym płomieniem gazowym aż do rozbielenia się wody i wreszcie spala według metody Kjeldahl'a. Albo też najpierwej wysusza się mleko z gipsem i dopiero potem dodaje kwasu siarkowego.

Metody z o-s-a-d-z-e-n-i-e-m s-o-d-o-w-e-m podanej przez M. Kirchner'a nie można tutaj stosować, ponieważ otrzymuje się za małe wyniki przy wyparowywaniu mleka nawet przy dodaniu proszków z obojętnych ciał (jak węglanu wapniowego, siarczanu strontowego). Najlepsze wyniki otrzymuje się przez bezpośred-

wysuszenie mleka z wapnem sodowem i zastósowanie strumienia wodu nasyconego wodą.

6. Oznaczenie sernika, białka i laktoproteiny.

10-20 g mleka rozcieńczonego dziesięciokrotną ilością wody ogrzewa się słabo, najwyżej do 40°C. i zaprawia kilku kroplami kwasu octowego. Twaróg, zawierający w sobie jeszcze tłuszcz, zbiera się na poprzednio przy 100°C. wysuszonym i odważonym sączku i wymywa letnią wodą dla oddalenia serwatki. Przesącz używa się do oznaczenia białka i laktoproteiny.

Sernik wymywa się potem wyskokiem a nareszcie eterem w celu odtłuszczenia, suszy przy 100°C. i nakoniec odważa.

Białko mające własność krzepnięcia w ciepłocie wrzenia, oddziela się przez zagotowanie i oznacza za pomocą wagi w ten sam sposób, jaki jest podanym przy oznaczaniu sernika.

W serwatce, odsączonej od sernika i od białka, zawarte są jeszcze połączenia azotowe, zwane laktoproteiną, a które uważać potrzeba jako białka zseptonizowane. Aby je oznaczyć wyparuwuje się przesącz z małą ilością gipsu do suchości na Hoffmeister'owskiej szalce, proszkuje szalkę wraz z zawartością i oznacza azot według metody Kjeldahl'a. Otrzymana liczba pomnożona przez 6·25 podaje ilość tz. l-a-k-t-o-p-r-o-t-e-i-n-y.

Albo też przesącz uwolniony od sernika i białka zaprawia się rozczynem

kwasu garbnikowego, unikając jednak dodania tegoż w nadmiarze, pozostały osad zbiera się na poprzednio odważonym sączku, wymywa małą ilością wody, suszy osad wraz z sączkiem, z suchej pozostałości oddala kwas garbnikowy przez wymywanie jej mięszaniną eteru i wyskoku, suszy i pozostałość waży (jako laktoproteinę lub hemialbuminozę).

Zamiast kwasu garbnikowego użyć także można kwasu fosforo-wolframowego przy równoczesnem dodaniu kwasu siarkowego i otrzymany osad badać wprost na azot według metody Kjeldahl'a.

W c-e-l-u o-z-n-a-c-z-e-n-i-a w-s-z-y-s-t-k-i-c-h c-i-a-ł b-i-a-ł-k-o-w-a-t-y-c-h w m-l-e-k-u według sposobu podanego przez Ritthausen'a 25 cc mleka rozcieńcza się 400 cc wody, zaprawia 10 cc rozczynu miedziowego Fehling'a (zawierającego 63·5 g siarkanu miedziowego na 1 l.), potem zaś 6·5–7·5 cc. rozczynu wodnika potasowego lub sodowego (zawierającego 14·2 g KHO albo 10·2 g NaHO na 1 l.). — 10 cc ostatniego rozczynu odpowiadają w zupełności 10 cc rozczynu miedziowego, tz. strącają go zupełnie, lecz mimo to wystarczającym jest dodatek 6·5–7·5 ługu potasowego lub sodowego, ponieważ mleko zawiera trójfosforan i wolną sól alkaliczną. Po odstaniu się osadu ciecz powinna całkiem słabo kwaśno albo obojętnie, nigdy zaś alkalicznie oddziaływać; przy najmniejszym nadmiarze ługu ciecz pozostaje zawsze mętną. Po wyjaśnieniu się cieczy odsącza się ją przez poprzednio wysuszony i odważony sączek, osad kilka razy w kubku wodą wymywa i potem dopiero na sączek przenosi, wymywa wodą a wreszcie wyskokiem dla oddalenia wody, odtłuszcza eterem początkowo nad kwasem siarkowym, a nakoniec przy 100°C. wysusza aż do stałego ciężaru i

dowia dokładnie. Osad dający się łatwo rozcierać, karzy się ostrożnie i powonie odważa; różnica pomiędzy temi dwoma ważeniami podaje ilość ciał białkowatych zawartych w mleku.

Ilość pozostałych niebiałkowatych ciał oznacza się przez wyparowanie przesączu na Hoffmeister'owskiej szalce i spalenie pozostałości rozżarzonej wraz z szalką według metody Kjeldahl'a.

J. Oznaczenie cukru mlekowego.

a) z-a p-o-m-o-c-ą p-o-l-a-r-y-z-a-c-y-i.

50 cc mleka ogrzewa się do wrzenia z 25 cc. zasadowego octanu ołowiowego, po oziębieniu rozprowadza wodę do 100 cc. i przesącza. Zupełnie jasnym przesączem napełnia się rurkę na 200 mm. długą i bada w przyrządzie polaryzacyjnym.

Dany sacharometrze Bentzke'go, mającego rurę na 200 mm, (przy 100 cc cieczy) jeden stopień skręcenia odpowiada 0·326 g cukru mlekowego, przy sacharometrze Laurent'a = 0·94 g; wartość dla skali Soleil'a = 0·205.

b) z-a p-o-m-o-c-ą w-a-g-i.

25 cc mleka rozcieńcza się 400 cc wody i, w sposób powyższy jak przy metodzie Pillitzausen'a, zaprawia 10 cc. roztworu siarczanu miedziowego — przechowywanego razem w zapasie jako część składowa roztworu Fehling'a, zaw. 63·5 g siarczanu miedziowego na 1 l. — jako też w celu strącenia miedzi 6·5–7·5 g roztworu wodnika potasowego albo sodowego, który zawiera 14·2 g KOH albo 10·2 g NaOH na 1 l. Roztwór po dodaniu tego powinien jeszcze słabo kwaśno albo obojętnie oddziaływać ~~i powinien~~ jakuter zawierać jeszcze

rozpuszczoną sól miedziową. Poczem uzupełnia się do 500 cc i przesącza przez suchy fałdowany sączek. 100 cc jasnego przesączu dolewa się do 50 cc gotującego się rozczynu Fehling'a (rozczyn 18 przy końcu), ciecz utrzymuje się jeszcze przez sześć minut w stanie wrzenia i zbiera wydzielony tlenek miedziawy na asbestowym sączku w rurce do redukcyi przeznaczonej. ~~Poczem~~ Wreszcie osad wymywa się gorącą wodą, potem wyskokiem i nakoniec eterem, wysusza potem rurkę w suszarni i redukuje tlenek miedziawy w strumieniu wodu na metaliczną miedź. 1 mgm Cu = się w przybliżeniu 0·73 mgm cukru mlekowego (por. tablicę pomocniczą Nr VII.).

8. Popiół lub sole.

20-30 g mleka wyparuwuje się z kilkoma kroplami kwasu octowego na szalce platynowej w łaźni wodnej i potem powoli zwęgla nad wolnym ogniem. Pozostałość wygotuwuje się kilka razy z wodą, resztę spala aż do białości, szalkę umieszcza się na łaźni wodnej, dodaje powoli wyciąg wodny, wyparuwuje, wyżarza miernie i waży po ostudzeniu.

Udowodnienie dodatku wody przez rozbiór serwatki.

Trafia się najczęściej i to w lecie, że mleko oddane do pracowni chemicznej jest już zsiadłe, niemożebnem więc jest oznaczenie cięż. gat. Aby więc udowodnić czystość mleka albo pewien dodatek wody do tegoż, używa się zamiast naturalnego mleka serwatki (serum) tj. cieczy zielonawo żółtej, która przy zsiadaniu się mleka oddziela się od sernika i od tłuszczu. Ciężar gatunkowy serwatki z czystego mianowicie

mleka jest dosyć skalym; Dietsch podaje go na 1·027–1·029, Filinger na 1·026–1·031, tj. podwodnie na 1·028, P. Vieth na 1·028–1·030 w. Ciężarowi gat. naturalnego mleka 1·033 i powyżej odpowiada według Vieth'a c.g. serwatki 1·029; przy mleku = 1·032–1·033 c.g. serwatki = 1·0285–1·029; przy gorszem mleku może c.g. serwatki spaść nawet na 1·028–1·024, nigdy zaś jednak poniżej. Liczby te potwierdzone są przez doświadczenia P. Radulesen'a. P. Vieth stwierdził jeszcze, że c.g. serwatki zmniejsza się o 0·0003 w albo o 0·032° laktodensimetra przy podwyższeniu się ciepłoty o 1°C.

Wiele otrzymania serwatki pozostawia się mleko w natkanych wz. przykrytych flaszkach, aby się ścięło w naturalny sposób, poczem serwatkę dostarcza się od kwasogu; albo też zaprawia się odważoną ilość mleka kilku kroplami kwasu octowego, ogrzewa w przykrytem naczyniu albo w natkanej flaszce do 40°C i po oziębieniu uzupełnia się wyparowaną wodę.

P. Radulesen do 100 cc mleka poleca dodawać 2 cc. 20% kwasu octowego, mieszaninę ogrzewać bez wstrząsania jej w nakrytym kubku – albo lepiej w natkanej flaszce – przez 5–10 minut na łaźni wodnej ogrzanej od 75–85°C., przyczem ciepłota kwaśnej kubka wz. flaszki podnosi się po pięciu minutach do 55–65°C. Niemożna zaś ciepły ogrzewać aż do wrzenia, bo białko i serwik ścinają się w drobne kłaczki i przeto otrzymuje się przesącz mętny.

Sambuc do ścinania mleka używa wyskokowego roztworu kwasu winowego o c.g. odpowiadającym średniemu c.g. mleka.

Radulescu poleca oznaczać w serwatce prócz c.g. także zawsze i s-u-c-h-ą s-u-b-s-t-a-n-c-y-ę i t-ł-u-s-z-c-z. Serwatka nowm. mleka krowiego zawiera 6·30–7·5% suchej substancyi i 0·22–0·28% tłuszczu; przez dodanie 10% wody do mleka zmniejsza się ilość substancyi o 0·3–0·5%, tłuszczu 0·02%, c.g. o 0·0005–0·0010.

Z tego wynika, że badanie serwatki nie tylko przy zsiadłem mleku, lecz także w wszystkich wypadkach stanowić może cenne uzupełnienie do rozbioru mleka przy ocenianiach zafałszowania jego przez dodatek wody.

Oznaczenie kwasu azotowego w mleku.

Ponieważ mleko w naturalnym stanie – nawet, jak tego dowiódł Schrodt, po pięciodniowem karmieniu bydła burakami i saletrą potasową – nie zawiera nigdy ani kwasu azotowego ani kwasu azotawego, woda zaś studzienna a w. deszczowa zawiera zawsze mniejsze lub większe ilości kwasu azotowego, to badanie mleka na kwas azotowy może być podług okoliczności środkiem do rozstrzygnięcia czy mleko było rozwodnione wodą.

W tym celu rozpuszcza się, według przepisu Dr. Doehlert'a 100 cc. mleka z 1.5 cc. 20% roztworu chlorku wapniowego i potem przesącza; małą ilość przesączu zaprawia się kilkoma kroplami rozcz. kwasu siarkowego zawierającego 2% difenyloaminy, że ciecz stanie się niebieską. 2 cc. tak przysposobionej cieczy nalewa się ostrożnie do rurki odczynnikowej na 2 cc. rozcz. kwasu siarkowego tak, aby utworzyły się dwie warstwy; w razie obecności kwasu azotowego lub azotawego powstaje w warstwie granicznej niebieski pierścień, który pow-

staje po kilku minutach w razie obecności większych ilości kwasu azotowego np. przy 0·5 mgm w 100 cc., po kilku zaś godzinach przy mniejszych ilościach np. przy 0·1 mgrm w 100 cc.

W razie obecności mniejszych ilości kwasu azotowego zagotowuje się 450 cc. mleka z 6-7 cc. ~~zgęsz. kwasu siarkowego i odkrapla z niego około 120-150 cc.~~ 20% roztworu chlorku wapniowego, 300 cc przesączu zaprawia się 2 cc. zgęsz. kwasu siarkowego i odkrapla z niego około 120-150 cc. Do przekropu dodaje się ługu sodowego tyle, aby ciecz słabo alkalicznie oddziaływała, poczem podparuwuje się ją w szalce platynowej do 5 cc. i pozostały roztwór bada w sposób opisany powyżej przy badaniu wstępnem.

Oznaczenie ilości kwasu w mleku.

Do 50 cc mleka (p. Soxhlet'a i Henkel'a) dodaje się 2 cc. 2% roztworu fenolftaleiny w wyskoku i miareczkuje potem 1/4. norm. roztworem ługu sodowego, dopóki nie wystąpi widoczna barwa różowa. Spotrzebowana przytem ilość cc. ługu sodowego podaje ilość stopni kwasu.

Doświadczenie to potrzeba całkiem ściśle przeprowadzić, aby otrzymać wyniki wytrzymujące porównanie; zwłaszcza mleko nie może być rozcieńczane wodą.

Świeże mleko krowie wykazuje 2-4 stopni; mleko które ścina się przy zagotowaniu wykazuje 5·5-6·5° a mleko na krótki czas przed dobrowolnem zsiędnięciem się w miejscu zimnem 15-16°.

Oznaczenie trwałości mleka.

a) próba fermentacyjna podług Walther'a i Gerber'a.

Doświadczenie to ma za cel badanie mleka co do jego trwałości tz. oznaczenie czasu, jaki potrzebny jest do zsiędnięcia się mleka. Próby odpowiednie wykazały, że świeże dobre mleko zsiada się w ciepłocie 45°C. dopiero po upływie 12 godzin. Z natury chore mleko, albo też takie, które w skutek niedokładnego wyczyszczenia naczyń zawiera w większej ilości ciałka fermentacyjne jak grzybki, zsiada się w czasie o wiele krótszym.

Metoda w tym celu zaproponowana, zmieniona została przez Dietsch'a w następujący sposób:

małe czterokątne naczynie (wanienka) szklanne, o dnie blaszanem, wielkości wysokiego pudełka z cygar, napełnia się wodą o 45°C. Na brzegach naczynia spoczywają paski blaszane, w których powycinane są otwory o średnicy 2½ ctm. W te otwory wstawia się rurki odczynnikowe na 15 ctm. wysokie, poprzednio przy 150–160°C. zasterylizowane wraz z zatyczkami z waty, dolewa szybko mleka do 3/4 wysokości, szybko watą zatyka i zanurza w tej wanience ogrzanej do 45°C. Wodę w wanience zawartą ogrzewa się dokładnie na 45°C. przez 12 godzin i przez ten czas obserwuje zmiany, jakim mleko uległo.

Mleko które się nie zsiadło po 12 godzinach uważać można za zdrowe i trwałe mleko zsiadłe po 9 godzinach jest podejrzanem i wymaga ponownego badania.

Mleko które się zmienia już po sześciu godzinach, ma nieprzyjemną woń, zsiada się albo wytwarza kłaczki, wywięzuje bańki CO_2 itp. należy zakwestyonować, z mleczarni usunąć i poddać ścisłemu badaniu w celu wyśledzenia przyczyn, które są powo-

dem jego nienormalnego stanu.

~~Jest to zaś~~ Łatwo ~~do~~ zaś zrozumieć, że próbę fermentacyjną, ~~może być stosowa-~~ robić można tylko z ~~na tylko przy~~ mlekiem świeżem albo wydojonem najwyżej przed kilku godzinami; gdyż podczas lata, wieczorem wydojone mleko, poddane tej próbie na drugi dzień rano wystawionem było przez noc za długo na działanie bakteryj ~~grzybków~~ i te rozmnożyły się w niem już w takiej ilości, że mleko kwaśnieje wz. zsiada się w znacznie krótszym ~~krótkim~~ czasie. Jedna próba nie może też dawać podstawy do ocenienia trwałości mleka; tylko próby przeprowadzane z mlekiem z jednej i tej samej stajni pochodzącem przez 3–4 dni z rzędu, mogą być podstawą do ocenienia zdatności lub niezdatności mleka jako pokarmu i do przerabiania jego na inne produkta.

b) p-r-ó-b-a s-e-r-n-i-k-o-w-a podług Szaffer'a.

100 cc mleka wlewa się do kolbki szklannej, opatrzonej marką i kolbkę wstawia się do łaźni wodnej ogrzanej do 35° C. Osobno rozpuszcza się najmniejszą tabliczkę podpuszczki Hansen'owskiej w ½ l. wody o 25–30° C. 2 cc roztworu podpuszczki dodaje się do 100 cc mleka ogrzanego na 35° C., poczem dokładnie miesza i ustawia znowu ~~do~~ na łaźni wodnej. Poczem pilnie się obserwuje chwilę zupełnego zsiędnięcia mleka.

Normalne świeże mleko nie zsiada się przed dziesięciu minutami, zupełnie i jednostajnie dopiero zaś w przeciągu dwudziestu minut.

Jeżeli mleko bardzo długo lub wcale zupełnie się nie zsiada, dalej jeżeli po

zsiędnięciu nie jest jednostajnem lecz zawiera grudki albo kłaczki, a przyczem jeszcze serwatka jest mleczną, to takie mleko nie jest zdatnem do wyrobu sera. Młodziwo (siara, colostrum) i kwaśne mleko powinny się zsiadać już po 7–8 minutach, słonawe lub c-i-e-r-p-k-i-e mleko nie powinno gęstnieć zupełnie a przynajmniej tylko częściowo. Mleko od zwierząt gorączkujących zsiada się bardzo powoli, kłaczkowato zaś od cierpiących na zapalenie wymion. Zdania co do użyteczności tej metody są bardzo rozmajte a podane wskazówki uważane są za niepewne, żeby przy pomocy ich można było dostatecznie zbadać zachowanie się chorego mleka.

c) próba przy pomocy fermentacyi i podpuszczki podług Diethelm'a.

Trzecią podobną metodę podał Diethelm. Jest ona tylko modyfikacyą zwykłej fermentacyjnej metody, z tą różnicą, że do rurek odczynnikowych dodaje po 2 cc świeżego rozczynu podpuszczki (używanego przy próbie sernikowej). Mleko ścina się teraz w krótszym przeciągu czasu. Po dwunastu godzinach bada się utworzone serki co do ich kształtu i podziurkowania. Skrzepy przedstawiają się jako proste, spiralne, rozdęte, pęcherzykowate, porysowane, poprzerywane, popękane serki. Jeżeli się je rozkraje, to przedstawiają się wewnątrz jednostajnie zbite, albo drobno podziurkowane, pęcherzykowate albo mają wielkie dziurki, albo też są niejednostajnie poprzerywane. Niekiedy nie tworzą się wcale serki, lecz cały sernik leży na dnie jako poszarpana, kłaczkowata masa. Serwatka może mieć również nienaturalną barwę i zawierać w sobie bańki napełnione gazami. Zdrowe dobre mleko tworzy serki gładkie, zbite, niezawierające pęczerzyków. Niezdrowe „pędzące

tj: rosnące" mleko daje zaś serki twarde skórzaste, poprzerywane a dziurkowate i niekiedy silnie rozdęte. Młodziwo tworzy nie apetyczny serek, żółto zabarwiony. Podzielone są zdania co do tego, która z tych metod jest użyteczną, wszyscy jednak chemicy przyznają pierwszeństwo metodzie fermentacyjnej, mimo tego że według jednej metody nie zawsze wynaleść można wszystkie błędy i że ~~przytem~~ wskutek tego uledz można pewnym złudzeniom. Dobrze jest więc prócz metody fermentacyjnej przeprowadzać, o ile to jest możebnem jeszcze i dwie pozostałe metody, ponieważ praktyka nie wyrzekła jeszcze ostatniego zdania co do poszczególnych metod.

Obrachowanie dodatku wody i stopnia odśmietankowania.

a. W r-a-z-i-e d-o-d-a-t-k-u s-a-m-e-j t-y-l-k-o w-o-d-y.

Aby otrzymać pewne podstawy do obrachowania ilości dodanej wody, potrzeba prócz próbki dostarczonego, zakwestyonowanego mleka, przeprowadzić badanie mleka wprost z stajni dostarczonego przynajmniej przez trzy dni po sobie następujące.

Jeżeli nie można mieć próbki mleka wprost z stajni dostarczonego, to za podstawę rachunku przyjąć potrzeba w każdym razie liczby pośrednie, a mianowicie dla c.g. czystego mleka = 1·0315 i dla tłuszczu = 3·50%. (Ilość tłuszczu zależy od rasy, rodzaju paszy, jest więc ważną w rozmajtych miejscowościach, dla tego dla pewnych miejscowości potrzeba unormować wartość pośrednią.

Jeżeli G oznacza ciężar 1 l. rozcieńczonego mleka,

" g " " 1 l próbki mleka stajennego,

„ s_1 „ e.g. mleka stajennego, albo w braku tegoż pośredni

* e.g. = 1·0315 (tj. stopnia Ambühl'a formułka (II.),

„ s_2 „ e.g. badanego mleka (wz. stopnia formułki II),

„ s_3 „ e.g. wody = 1,

„ f_1 oznacza ilość tłuszczu w mleku stajennem albo ilość średnią = 3·5%,

„ f_2 „ „ „ badanego mleka,

i „ W „ ilość dodanej wody,

to ilość dodanej wody obrachowuje się podług formułki:

$$\text{I. } G = \frac{g \times s_2 (s_1 - s_3)}{s_1 (s_2 - s_3)} \quad (\text{Vogel}),$$

albo

$$\text{II. } W. = \frac{s_1 - s_2}{s_2} 100 \quad (\text{Ambühl}),$$

albo

$$\text{III. } W = \frac{f_1 \times 100}{f_2} - 100 \quad (\text{Vogel}).$$

Jeżeli zatem g tj. 1 L mleka stajennego = 1031·8 grm., albo s_1 = 1·0318, dalej s_2 = 1·0285, f_1 = 3·47, f_2 = 3·09, to

według I. $G = \frac{1031·8 \cdot 1·0285 (1·0318 - 1)}{1·0318 (1·0285 - 1)} = 1147·6$

tj. 1 L mleka stajennego waży 1031·8 grm., po dodaniu wody mleko to waży 1147·6 grm., zatem na

15%.

1 l. mleka słajennego dodano (1147·6 − 1031·8 =) 115·8 grm. wody, czyli na 100 cc. mleka dodano 11·58 cc. wody.

$$\text{Według II. } W = \frac{31{\cdot}8 + 28{\cdot}5}{28{\cdot}5} \times 100 = 11{\cdot}57\ \%.$$

$$\text{Według III. } W = \frac{3{\cdot}47 \times 100}{3{\cdot}09} - 100 = 12{\cdot}30\ \%.$$

W tym wypadku można zatem powiedzieć, że mleko rozlewowe jest 11–12% wody; jeżeli nie ma próbki mleka wprost ze słajni (słajennego) dostarczonego, to wprowadzenie ustawia się wprost wartości pośrednie dla e.g. mleka i dla tłuszczu.

b) j-e-ż-e-l-i m-l-e-k-o r-o-z-l-a-n-e c-z-ę-ś-c-i-o-w-o o-d-ś-m-i-e-t-a-n-k-o-w-a-n-e i w-o-d-a d-o-d-a-n-a.

Trudniejszym jest rachunek, gdy mleko odśmietankowano częściowo i do niego jeszcze dodano wody.

Jeżeli mleko jest tylko częściowo odśmietankowane, to wielkość odśmietankowania oznacza się w ten sposób, że od ilości tłuszczu słajennego mleka odejmuje się ilość tłuszczu mleka badanego.

Przy równoczesnem odśmietankowaniu i rozwodnieniu mleka posługiwać się można następującemi dwoma formułkami (Rechnagel):

$$\text{I. } W = 2{\cdot}8\,(t_1 - t_2) + 3\,(f_1 - f_2).$$

$$\text{II. } \varphi = \frac{100\,(f_1 - f_2) - f_1 W}{100 - W - f_2}$$

przyczem W oznacza dodatek wody,

s_1 „ stopnie wagi mlecznej u mleka stajennego (albo średnie mleko = 31·5) to znaczy c.g. mleka mniej c.g. wody,

s_2 „ stopnie wagi mlecznej u mleka badanego,

f_1 „ ilość tłuszczu mleka stajennego albo ilość pośrednia (3·5 %),

f_2 „ ilość tłuszczu badanego mleka,

φ „ wielkość odśmietankowania, wyrażona w gr tłuszczu, które 1 L mleka utracił z pierwotnej swej ilości.

Przykłady:

jeżeli znaleziono					to	
w przypadku	s_1	s_2	f_1	f_2	W (% dodanej wody)	φ (% odjętego tłuszczu)
	=	=	=	=	=	=
I.	31·8	28·5	3·47	3·09	10·4	0·09
II	34·0	32·5	4·04	2·86	7·4	1·0
III	31·2	24·6	4·19	3·27.	20·9	0·05
IV.	29·6	31·8	4·20	2·10	0·14	2·18

Zatem pod I i III dodaną była woda, pod IV mleko było odśmietankowane, pod II podwójne zafałszowanie: mleko zostało odśmietankowane i rozwodnione.

Udowodnienie środków konserwujących.

a) k-w-a-s s-a-l-i-c-y-l-o-w-y.

200 cc mleka (podług Fleischmann'a) rozcieńcza się równą ilością wody, dodaje kilka kropel kwasu octowego i małą ilość rozpuszczonego ałunu glinowego, ogrzewa do 60° C., odsącza do wydzielonego skrzepu i przesącz wytrząsa się dwa razy z 100 cc eteru. Eter zlany z nad cieczy wodnistej przesącza się przez suchy sączek i pozostawia w kubku szklannym do dobrowolnego wyparowania. Następnie wysuszka się przy 80–100° C. i ważny wykrystalizowany kwas salicylowy.

W roztworze wyskokowym kwas salicylowy rozpoznaje się po fioletowym zabarwieniu powstającem na dodaniem jednej kropli 1% roztworu chlorku żelazowego.

Ilość kwasu salicylowego można także kolorymetrycznie oznaczyć, porównując roztwory o znanej zawartości kwasu salicylowego po zabarwieniu wywołanem za dodaniem chlorku żelazowego.

Piemont bada mleko na kwas salicylowy w następującej sposób: 20 cc mleka zaprawia 2–3 kroplami kwasu siarkowego i dodaje 20 cc. eteru, silnie strząsa, 10 cc eteru odmierza, odparowuje, pozostałość ługuje 10 cc. 40% wyskoku i wyciąg wyskokowy bada chlorkiem żelazowym.

b) W-w-a-s b-e-d-z-w-i-n-o-w-y.

250–500 cc mleka zaprawia się aż do alkalicznego odczynu wapnem wody wapiennej i podparowuje do suchości z małą ilością gipsu w Hoffmeister-owskiej szalce. Wysuszoną masę proszkuje się na miałko, słabo zakwasza kilku kroplami kwasu siarkowego rozcieńczonego i wytrząsa na zimno 3–4 razy z 50 cc 50% wyskoku.

Kwaśne wyskokowe wyciągi zawierające oprócz kwasu będźwinowego jeszcze i kwas mlekowy itd. zlewa się razem, zobojętnia wodą barytową i podparuwuje do małej objętości. Pozostałość zakwasza się jeszcze raz kwasem siarkowym i kłóci z małemi ilościami eteru. Po dobrowolnem wyparowaniu eteru pozostaje w naczyniu prawie czysty kwas będźwinowy, zanieczyszczony co najwyżej śladami tłuszczu i składnikami popiołu.

W celu ilościowego oznaczenia kwasu będźwinowego podparuwuje się eter w małym, poprzednio odważonym kubku szklannym, przy 60° C., odważa, przestala się kwas będźwinowy z łaźni wodnej i wreszcie waży kubek wraz z pozostałością.

W celu bliższego zcharakteryzowania wzniosu rozpuszcza się przestalone igiełki w ciepłej wodzie, dodaje 1 kroplę roztworu octanu sodowego i obojętnego roztworu chlorku żelazowego, w skutek czego powstaje czerwonawy osad nierozpuszczalnego będźwinianu żelazowego.

c) k-w-a-s b-o-r-o-w-y wz. b-o-r-a-k-s.

100 cc mleka zaprawia się mlekiem wapiennem, aż do alkalicznego oddziaływania, podparuwuje i spopiela. Popiół rozpuszcza się w możliwie najmniejszej ilości zgęsz. HCl, odsącza od węgla i przesącz podparuwuje do suchości. Pozostałość zwilża się wodą bardzo słabo zakwaszoną HCl, dodaje nastoju ostryszowego i wysusza na łaźni wodnej. W razie obecności najmniejszych nawet śladów kwasu borowego pozostałość przyjmuje barwę cynobrowo-czerwoną aż do wiśniowej, która pozostaje nawet po rozcieńczeniu wodą.

Popiół pozostały po badaniu

Nastojem ostryszowym ~~badany popiół~~ oblany wyskokiem i kilkoma kroplami kwasu siarkowego, poczem zapalony pali się płomieniem zielonym.

d) s-o-d-a.

Tylko wtedy można udowodnić dodatek sody do mleka przez oznaczenie jej w popiele, jeżeli dodaną była w większej ilości. Że jednak nie więcej nad 1·5 g sody użyć można na 1 l, bo nawet przy tej ilości dostaje mleko posmaku mydlanego, ilość ta jest więc za mała, aby ją módz rozpoznać przez oznaczenie w popiołie.

Bachmeier posługuje się następującą metodą, przy której wykryć można nawet 0·3 g pro 1 l.

Mleko zaprawione sodą, ~~choćby~~ musi zawsze nawet słabo ~~ale zawsze musi~~ oddziaływać alkalicznie.

W celu przeprowadzenia próby odstawia się mleko w zimne miejsce, zbiera z niego śmietankę po 12 godzinach i z odśmietankowanego mleka odlewa się trzy próbki, każda po 15 cc, na płaskie porcelanowe parowniczki. Do tych próbek dolewa się różne ilości miernie zgęsz. roztworu kwasu garbnikowego i tak: do pierwszej próbki 3 cc, do drugiej 5 cc, do trzeciej 10 cc. Próbki muszą w każdym razie oddziaływać jeszcze alkalicznie, w przeciwnym razie potrzeba zmniejszyć ilość roztworu kwasu garbnikowego.

Robienie kilku prób obok siebie z rozmaitemi ilościami roztworu kwasu garbnikowego jest dla tego koniecznem, ponieważ ostrość oddziaływania zależną jest od stosunku ilości sody do kwasu garbnikowego.

Jeżeli soda była dodana, to mleko przybiera bardzo brudną, niebiesko zielonawą barwę, która na dodaniem kilku kropel kwasu octowego przechodzi w przemijającą barwę czerwoną. Mleko nie zawierające sody w ten sposób badane przyjmuje po upływie 12-20 godzin słomowo-szarą barwę.

Wielu dalszego pewniejszego udowodnienia dodatku sody oznacza się w popiele ilościowo kwas węglowy, przyczem trzeba pamiętać, że popiół z czystego mleka nie zawiera więcej nad 2% CO_2. W razie dodatku sody (zawierającej w stanie bezwodnym 41·2% CO_2) znajdować się musi większa ilość CO_2.

e) o-d-r-ó-ż-n-i-e-n-i-e ś-w-i-e-ż-e-g-o od g-o-t-o-w-a-n-e-g-o m-l-e-k-a.

Świeże mleko (według C. Arnold'a) na dodaniem nasłoju gwajakowego barwi się albo natychmiast albo w przeciągu kilku sekund mniej lub więcej niebiesko, podczas gdy mleko (jeden raz) ogrzewane do 80 °C. powoduje bezbarwnem. C. Arnold oddziaływanie przypisuje obecności oxydazy w mleku.

Czy mleko jest „świeżem" dochodzi się przez proste zagotowanie, przyczem świeże mleko nie ścina się.

Błędy w mleku.

Pod błędami mleka rozumie się jego nienormalną właściwość, która się nie rzadko przeszkodą staje w ruchu interesu. Powodu do tego trzeba szukać albo w zmienionych chemicznych własnościach, albo też w jej okoliczności, że się w niem bakterye znajdują lub nawet

że przeważa w niem pewien oznaczony rodzaj bakteryi. Następujące błędy są znane i częściowo co do swoich przyczyn rozpoznane:

„N-i-e-b-i-e-s-k-i-e" mleko. Powodem do tego są w wielkich ilościach występujące prątki tz. Bacillus cyanogenus, ~~co~~ które rozpoznaje się ~~można~~ po niebieskich plamach, ~~które~~ jakie spostrzedz można na powierzchni mleka po dłuższym lub krótszym czasie.

„C-z-e-r-w-o-n-e" mleko może być spowodowanem przez czerwony barwik paszy albo przez dostanie się krwi do mleka, albo też ~~przez oznaczone~~ przez znane już bakterye wytwarzające czerwony barwik.

„Ś-l-u-z-o-w-a-t-e" albo „ciągnące się" mleko. Wiele różnorodnych bakteryi jest powodem śluzowatości mleka. Bakteryami ~~które są tego przyczyną~~ sprowadzającemi mleko do tego stanu są według Schmidt = Mühlhein'a mikrokoki, które znów według Löffler'a są prętkami; dalej lasecznik ziemniaczany a według Hüppe'go jeszcze jeden mikrokokus a według Adametz'a Bacillus lactis viscosus. Mikrokokiem jest też organizm używany w Holandyi, Szwecyi i Norwegii do otrzymywania sera z śluzowatej, ciągnącej się serwatki; w Holandyi nazywają go lecznym Wri; według Weigmann'a zdolnym on jest doprowadzić też mleko do tego, że staje się śluzowatem. ~~będzie~~.

„J-a-ł-o-w-e", „c-i-e-r-p-k-i-e", „s-ł-o-n-a-w-e", także i „g-o-r-z-k-i-e" mleko są to błędy ~~błędami~~, które mają swą przyczynę w zapaleniu wymion i przez nie spowodowanym rozkładem chemicznym wewnątrz wymienia i po wydojeniu krowy. Gorzkie mleko pochodzić także może od krów już przez dłuższy czas dojonych, albo też mieć swoją przyczynę

w górnej paszy.

„d-e-r-o-w-a-c-e-n-i-e" mleka i śmietanki polega na tem, że mleko lub śmietanka podczas stania szybko i przedwcześnie staje się ~~zepsute~~ serowate bez poprzedniego skiśnięcia, tak że masło wcale nie lub tylko bardzo trudno można zrobić. Hüppe sądzi, że w takiem mleku znajdują się prątki kwasu mlekowego.

Oprócz tych znanych jest jeszcze wiele innych błędów występujących pojedyńczo, spowodowanych najczęściej działaniem bakteryj. Wynalezienie przyczyny tych błędów możliwem jest tylko na podstawie bakteryologicznych badań przeprowadzonych na miejscu. W celu uniknięcia przeszkód i dłuższych przerw w ruchu mleczarskim, szczególniej przy fabrykacyi sera, jest koniecznem szybko rozpoznawać podobne błędy za pomocą pojedyńczych sposobów. Rolnik powinien być zawsze w tem położeniu, aby mógł badać za pomocą pojedyńczych metod mleko od każdej krowy z osobna po spostrzeżeniu pierwszej nienormalności a to w celu wynalezienia tej krowy, która w takich razach odrazu należy dla uniknięcia dalszych strat.

Metody służące do rozpoznania chorego mleka, nadające się szczególniej dla osób zajmujących się wyrobem sera są już podane i opisane pod tytułami: próba serowa Schaffer'a, próba fermentacyjna Wallner'a i Gerber'a i próba Dietzel'a z podpuszczką.

Przepisy dla handlujących mlekiem.

Zarówno w interesie uczciwych dostawców jak też i kupujących należałoby

ogłosić ścisłe przepisy w celu kontroli mleka w handlu się znajdującego. Przytem jednak trudną jest odpowiedź na pytanie jakie granice postawić należy dla czystego mleka? Ilość bowiem szczególniej tłuszczu w czystem naturalnem mleku jest bardzo rozmaitą i zależną od miejscowej rasy bydła, od każdej pojedyńczej sztuki bydła, od paszy, pielęgnowania. Podług okoliczności wpływają również na to, nagła zmiana paszy i stanu pogody, choroby zwierząt itp.

Niem. ces. urząd zdrowia podaje w celu kontroli nad handlem mleka następujące ogólne wskazówki:

„1. Należy o ile możności zapobiedz sprzedaży mleka skwaśniałego już o tyle, że ścina się przy zagotowaniu.

2. Zakazuje się sprzedaży młodziwa pod nazwą mleka, ponieważ skład jego różni się bardzo od składu mleka i że młodziwo w skutek tego, że zawiera wiele soli a może też i z innych przyczyn wywoływać może zaburzenia podczas trawienia co szczególniej się trafia u małych dzieci. Również ~~[illegible]~~ niezdatnem do odżywiania ludzi jest mleko niebieskie, śluzowate, gorzkie i czerwone, szczególniej zaś mleko o nienormalnych własnościach i mleko od zwierząt ciężko chorych.

3. Zakazać również należy dodatku wszelkich środków konserwujących jak węglanu sodowego, kwasu salicylowego i borowego, boraksu, ponieważ te ciała nie są bez wpływu na organizm ludzki i jeszcze że przy dodawaniu środków konserwujących udaje się bez zepsucia przechowywać mleko przez dłuższy czas.

4. Jeżeli tłuszcz uważa się jako ważną pożywną część składową, to oczy-

widzie nie jest obojętnem, czy używane mleko zawiera całą ilość swego naturalnego Kremu, czy też jest już odśmietankowane. Byłoby zatem do życzenia aby na karyi dostawiono mleko w naczyniach podpisanych: „całe mleko" i „zbierane mleko." Mleko zaś nie mające własności całego mleka powinno nosić wyraźny napis: „mleko zbierane," „mleko chude" itp.

Poleca się zatem wydać przepis następującej treści:

mleko wprowadzane w handel dla użytku ludzi, o ile nie jest wyraźnie oznaczone jako mleko chude, odśmietankowane itp, musi mieć przy 15° C. c.g. od 1·029–1·034 x). Nie może zawierać mniej niż 2·4% masła i 10·9% suchej substancyi. Jeżeliby mleko w pojedyńczych wypadkach nie miało przepisanego c.g., a zawierało przepisaną ilość Kremu i substancyi, to przy ocenianiu mleka ilość ich należy uważać za rozstrzygającą.

Nie jest ~~powód~~ jednak (wykluczonem podwyższenie powyższych żądań w pojedyńczych państwach (składających cesarstwo niemieckie).

Skargę na przekroczenie powyższego przepisu uznaje się, jeżeli sprzedający, ewentualnie przez próbkę mleka zbajennego, udowodni, że późniejsze własności mleka nie pochodzą w skutek zmian, jakie mogły nastąpić po wydojeniu."

Przepisy dotyczące brania próbek

x) C.g. półodśmietankowanego mleka z powodu zmiennej ilości Kremu jest przeciętnie wyższy o 0·002° i waha się pomiędzy 1·031 a 1·036; mleko zupełnie odśmietankowane albo pozbawione Kremu za pomocą maszyny odśrodkowej ma zawsze c.g. wyższy od 0·003 do 0·005 i waha się pomiędzy 1·032–1·037 i wynosi pośrednio 1·0345.

i kontroli mleka.

Po zbadaniu mleka co do zewnętrznego wyglądu barwy, smaku i ~~zapachu~~ woni należy je:

1. w naczyniach dobrze wymięszać albo przez kilkakrotne przerobienie warzechą od dołu do góry albo przez trzykrotne przelewanie tam i napowrót z naczynia w którem się znajduje do innego suchego naczynia.

2. Dobrze wymięszane mleko nalewa się do stojącego cylindra i po zniknięciu piany oznacza się ciężar gat. wz. stopnie za pomocą wagi mlecznej tj. areometru ze skalą.

Waga mleczna musi być zastósowaną do 15° C., a odstępy pomiędzy stopniami wynosić muszą co najmniej 5 mm. (jak przy areometrze Soxhlet'a i Recknagel'a.)

Dokładność wagi mlecznej sprawdzać należy w pewnych odstępach czasu.

3. Ciepłotę mleka zbadać należy dokładnym ciepłomierzem i odpowiednio do ciepłoty ~~potrzeba~~ zredukować stopnie mleczne według odnośnej tabelki (Nr VIII.).

4. Jeżeli „c-a-ł-e" mleko zredukowane do 15° C. ma mniej niż 29·5° albo więcej nad 34°, to dotyczący rzeczoznawca musi wziąść dobrą próbkę przeciętną wynoszącą ½-1 l., i wlać ją do czystej suchej bezbarwnej flaszki a to w celu dokładnego oznaczenia tłuszczu.

Tak samo trzeba postąpić z mlekiem mającem mniej niż 33° a sprzedawanem jako mleko odśmietankowane.

Jeżeli całe mleko ma 29·5–34° przy 15° C., to ilość tłuszczu należy sprawdzić za pomocą śmietankomierza albo laktoskopu Feser'owskiego. W wątpliwych jednak wypadkach rozstrzygać nie może samo zbadanie wagą mleczną, śmietankomierzem wz. laktoskopem.

5. Dokładne oznaczenie tłuszczu uskuteczniać należy ilościowo podług wagi albo za pomocą areometrycznej metody Fr. Soxhlet'a. Rzeczoznawca chemik prócz dokładnego oznaczenia ilości tłuszczu, c.g., suchej substancyi, zbadania na oddziaływanie przeprowadzi jeszcze inne powyżej opisane metody udowadniające zafałszowanie np. oznaczenie c.g. mleka i serwatki, próbę na kwas azotowy itp.

6. Ponieważ jednak mleko w skutek rozmajtych przypadkowych okoliczności zależnych np: od rasy i wieku zwierzęcia, czasu dojności, sposobu karmienia, zmiany paszy, nagłych zmian ciepłoty albo deszczów przy wypędzaniu na pastwisko, paszy zielonej itp. przejściowo wykazywać może nienormalne właściwości, to w zakwestyonowanych wypadkach i gdzie na tem zależy, zbadać należy próbkę mleka s-t-a-j-e-n-n-e-g-o a głównie w tych wypadkach, ~~im~~ gdzie mniejszą jest stajnia i ~~im~~ gdzie mniejszem jest zbaczanie od miejscowych liczb przyjętych jako granicę.

7. Mleko stajenne należy zbadać w przeciągu 2–3 dni następujących po dniu wzięcia próbki i to w obecności kontrolującego urzędnika policyi; w obecności tegoż trzeba się przekonać o:

a) ilości obecnych dojnych krów, od których pochodziło zakwestyonowane mleko;

b) o stanie wyżywienia i zdrowia, rasie, wieku, czasie dojności tych krów, (tj. od cza

su ostatniego cielenia);

c) o sposobie wyżywienia uwzględniając równocześnie w tym czasie zmieniony rodzaj paszy i zmiany powietrza;

d) o ilości (po) dojów przez dzień i z którego (po) doju pochodziło dostarczone mleko (czy z rannego, południowego albo wieczorowego (poranego)).

8. Należy doić do czystych, suchych naczyń. Każdą krowę należy z-u-p-e-ł-n-i-e wydoić.

9. Z świeżo wydojonego mleka bierze się kilka pojedyńczych próbek, wiele jest-przesączek. Jeżeli mleko przed transportem bywa razem od wszystkich (krów) zmieszane, to z świeżo w odpowiednim czasie wydojonego mleka dokładnie wymieszanego odbiera się cztery próbki przeciętne. Jeżeli mleko oddzielnie od każdej krowy rozsełanem bywa w odpowiednich blaszankach, to z każdej przesełki bierze się odpowiednią ilość próbek.

10. Odebrane próbki przeciętne (wz. próbki pojedyńcze) po oziębieniu na 15-18° C. będą się na miejscu za pomocą wagi mlecznej. Oznaczenie c.g. ma być jeszcze na drugi dzień stwierdzone przez rzeczoznawczego chemika.

11. Oziębione próbki wlewa się do czystych flaszek, flaszki zatyka się nowemi korkami, pieczętuje i starannie zapakowane (w trociny albo wióra) odsyła natychmiast do rzeczoznawczego chemika.

Odśmietankowane mleko, śmietanka,
maślanka, serwatka.

Odśmietankowane mleko, śmietankę, maślankę i serwatkę bada się w sposób podany przy całem mleku.

Na str. ~~[illegible]~~ podane są wskazówki, jakich trzymać się potrzeba przy o-z-n-a-c-z-a-n-i-u t-ł-u-s-z-c-z-u metodą a-r-e-o-m-e-t-r-y-c-z-n-ą w m-l-e-k-u o-d-ś-m-i-e-t-a-n-k-o-w-a-n-e-m.

W ś-m-i-e-t-a-n-c-e, m-a-ś-l-a-n-c-e i s-e-r-w-a-t-c-e najlepiej jest oznaczać tłuszcz za pomocą wagi, albo też areometryczną metodą rozcieńczając jednak śmietankę 3-5 krotną ilością wody stósownie do ilości tłuszczu.

Mleko zgęszczone.

W celu oznaczenia handlowej wartości zgęszczonego mleka oznacza się w niem ilość wody, tłuszczu, cukru mlekowego, cukru trzcinowego, proteiny i popiołu.

Przed rozbiorem należy je jeszcze dobrze wymięszać najlepiej przez przetarcie odrazu większej ilości przez druciane sitko.

1. Oznaczenie wody wz. suchej substancyi.

W tym celu 0·5-1·0 g przetartej próbki rozpuszcza się w 5 cc wody, podparowuje na łaźni wodnej i potem wysusza przy 100-110° C. aż do stałego ciężaru. Jeżeli wysusza się od razu większą ilość mleka zgęszczonego, to należy do niego dodawać piasku a w otrzymanej suchej substancyi można zarazem i tłuszcz oznaczyć.

Najbezpieczniej jest jednak wysuszać pozostałość w próżni przy 100° C.

2. Oznaczenie tłuszczu.

Tłuszcz oznacza się w sposób podany przy całem mleku, str. ~~[illegible]~~. Można

też oznaczać tłuszcz razem z ciałami proteinowemi.

3. Oznaczenie ciał proteinowych.

Ciała proteinowe oznaczać można jako cały azot według Kjeldahl'a, albo lepiej jeszcze według Ritthausen'a. Postępując według ostatniej metody rozcieńcza się 2 g przetartej próbki 400 cc wody i dalej bada jako naturalne mleko, str. ~~364~~. Ponieważ razem z ciałami proteinowemi straca się cała ilość tłuszczu, to w osadzie oznaczać można zarazem i tłuszcz. W tym celu wybiera się z lejka szpatułką platynową poprzednio wysuszony i odważony sączek wraz z osadem, wsuwa go w tutkę papierową i umieszcza w wytrawiaczu Soxhlet'a. Lejek i szpatułkę opłukuje się również eterem. Odtłuszczony osad wysusza się tak długo nad kwasem siarkowym, dopóki nie stanie się ziemistym i dopóki nie przybierze barwy jasno niebieskiej, poczem dosusza się go na łaźni powietrznej aż do stałego ciężaru i waży; po odważeniu wyżarza się masę z początku nad słabym, ku końcu nad silniejszym płomieniem, otrzymany popiół waży i ciężar jego odciąga od rachunku.

4. Oznaczenie cukru mlekowego.

Cukier mlekowy oznacza się najlepiej według metody Fr. Soxhlet'a. Przyczem jednak rozcieńcza się mleko i oddala ciała proteinowe siarkanem miedziowym i wodnikiem potasowym w sposób wskazany powyżej na str ~~365~~. Poczem ciecz uzupełnia się do 500 cc., dokładnie miesza i przesącza. 100 cc. przesączu dolewa się do gotujących się 50 cc. roztworu Fehling'a, mięszaninę gotuje przez 6 minut i następnie

bada według wskazówek podanych na str. ~~365~~.

5. Oznaczenie cukru trzcinowego.

W celu oznaczenia cukru trzcinowego inwertuje się 200 cc przesączu w sposób podany na str. ~~230~~ i oznacza cukier inwertowy w pewnej krotnej części cieczy. Ponieważ cukier w ten sposób zinwertowany składa się ze zinwertowanego cukru mlekowego i trzcinowego, ilość więc cukru trzcinowego należy obrachować z różnicy i to w ten sposób, że od ilości miedzi otrzymanej przy oznaczaniu cukru inwertowego odciąga się ilość miedzi otrzymaną przy oznaczaniu cukru mlekowego. Pozostałą resztę miedzi odpowiadającą ilości cukru inwertowego zamienia się na cukier trzcinowy mnożąc przez 0·95.

Cukier trzcinowy oznaczać także można za pomocą polaryzacyi, przyczem używa się części cieczy odsączonej od strąconych białkanów. Przyrząd polaryzacyjny podaje również sumę cukru trzcinowego i mlekowego, dlatego powyżej znalezioną ilość cukru mlekowego obrachować potrzeba na jego kąt ~~[illegible]~~ rotacyjny i kąt ten odciągnąć od całego kąta skręcenia (por. str. ~~365~~).

6. Oznaczenie popiołu.

2–5 g. przetartego mleka wysusza się ~~na~~ w parownicy platynowej na łaźni wodnej i potem spopiela w ten sam sposób jak mleko, str. ~~365~~.

S-r-o-d-k-i k-o-n-s-e-r-w-u-j-ą-c-e wykrywa się w mleku zgęszczonem w podobny sposób jak w naturalnem mleku (str. ~~341~~).

Ser.

Suche, twarde sery uciera się na tarle, miękkie ugniata się i dokładnie przerabia w moździerzyku, twarde zaś kraje się nożem na części i sieka nożem albo w maszynce używanej do siekania mięsa. Ponieważ jednak przy tarciu, siekaniu i ugniataniu większych ilości sera, wyparuwuje znaczna ilość wody, to można powycinać z różnych miejsc sera – jak z buraków – stożkowate kawałki i te dopiero do rozbioru używać.

1. Woda.

5 g miałko rozdrobnionej masy albo część z wyciętego stożka wysusza się w kolbce aż do stałego ciężaru przy 100–105 °C. Lepiej jest jednak wysuszać w próżni przy 100 °C.

2. Sernik wz. substancya azotowa.

2 g sera spala się w wiadomy sposób według Kjeldahl'a a obrachowaną ilość azotu mnoży się przez 6·25.

Poszczególne połączenia azotowe oddziela się i oznacza się w podobny sposób jak przy paszy, str. ~~212~~, albo jak przy całem mleku, str. ~~363~~.

3. Tłuszcz.

10 g utartej lub rozdrobnionej masy umieszcza się w moździerzu na warstwie wyżarzonego piasku, moździerz wstawia ~~się~~ na kilka godzin do suszarni i wysuszoną masę rozciera ~~się~~ z piaskiem, wsypuje do tutki papierowej i eterem wytrawia w odnośnym przyrządzie. Moździerzyk należy eterem wymyć. Po 2–3 godzinnem wytrawianiu wyjmuje się pozostałość z tutki papierowej, rozciera ją jeszcze raz i wytrawia znowu przez 2 godziny. — Albo też z różnych miejsc sera wycięte małe kawałeczki szybko się odważa, wytrawia

wprost eterem przez kilka godzin, poczem dopiero rozciera z piaskiem i wytrawia po raz drugi.

4. Cukier mlekowy.

Najczęściej obrachowuje się go z różnicy tz. przez odjęcie dodanych a wynalezionych ilości wody, sernika, tłuszczu i soli od 100. Do bezpośredniego zaś oznaczenia używać należy odtłuszczonego sera. W tym celu albo się pewną część sera odtłuszcza albo używa część masy pozostałej po oznaczaniu tłuszczu, którą wytrawia się wodą i w krotnej części wyciągu wodnego oznacza cukier mlekowy w podobny sposób, jaki ~~[illegible]~~ jest podany przy mleku, str. ~~365~~.

5. Sole.

Połowa masy pozostałej po odtłuszczeniu, albo 5 g. pierwotnej roztartej wysuszonej masy spopiela się w wiadomy sposób (str. ~~365~~).

6. Wykrycie ~~[illegible]~~ obcych przymieszek wz. zafałszowań i nienormalnych składników.

a) Barwik.

Tak do sera jak i do masła dodawane bywają barwiki; do sera w rozczynie alkalicznym, do masła w tłustym roztworze. Wykrywa się je zaś według sposobów podanych przy wykrywaniu barwików w maśle.

b) Sól kuchenna i inne mineralne składniki.

Ilość dodanej soli wykrywa się przez rozpuszczenie popiołu w wodzie, przesączenie i rozprowadzenie przesączu do pewnej oznaczonej objętości, z której odmierza się pe-

wną krotną część i miareczkuje 1/10 norm. rozczynem azotanu srebrowego.

Przymieszkę gipsu, szpatu ciężkiego, kredy wykryć można z łatwością w popiele, ponieważ popiół z sera prócz soli składa się przeważnie z fosforanu wapniowego.

M-i-e-d-ź, o-ł-ó-w, c-y-n-k itp. zasługują na większe uwzględnienie, ponieważ z opakowania dostać się mogą do sera. Wykryć je można przez spopielenie odtłuszczonego sera z małym dodatkiem sody i saletry, przez rozpuszczenie popiołu w kwasie solnym i azotowym, nakoniec przez strącenie kwasem siarkowodowym itd.

c) M-ą-k-a wz. t-a-r-t-e z-i-e-m-n-i-a-k-i.

Przymieszki te (przeważnie tarte ziemniaki) zauważono tylko w pojedyńczych przypadkach.

W celu ich wykrycia odtłuszcza się roztartą masę sera, potem wodą wytrawia i w pozostałości wykrywa się skrobię ilościowo według str. ~~281~~, jakościowo zaś rozczynem jodowym pod mikroskopem.

d) O-b-c-e t-ł-u-s-z-c-z-e.

„Sztuczny czyli margarynowy ser" przysposabianym bywa z chudego mleka, przyczem tłuszcz odjęty z całego mleka uzupełnionym zostaje przez dodanie szmalcu lub oleomargaryny.

Te ciała obce wykrywa się w ten sposób, że odtłuszcza się większą ilość sera, stapia otrzymany tłuszcz, po stopieniu bada jak przy maśle str. ~~384~~.

e) C-z-ę-ś-ci s-k-ł-a-d-o-w-e z m-o-c-z-u.

Niektóre gatunki sera jak np. naśladowany ser limburgski, wkładanym bywa do moczu, w celu szybszego nadania mu cechy starości.

W celu wyśledzenia tej wstrętnej manipulacyi rozrabia się 100 g sera z rozcieńczonym ługiem sodowym, przesącza, przesącz ogrzewa do wrzenia i wlewa do rozcieńczonego gorącego kwasu siarkowego. Wydzieloną krystaliczną masę należy odsączyć, zimną wodą wymyć i na parowniczce porcelanowej podparować do suchości z kwasem azotowym; pozostałość barwi się za dodaniem amoniaku purpurowo-czerwono i niebiesko z później dodanym wodnikiem potasowym. Za pomocą tej próby mureksydowej wykryć można nawet bardzo małe ilości kwasu moczowego.

f) T-r-u-c-i-z-n-a s-e-r-o-w-a.

Spożycie sera wywołuje niekiedy pewne słabości (uderzenie krwi do głowy, ból głowy, podwójne widzenie itp.); przypuszczano zatem, że istnieje osobna trucizna serowa a A. Völcker objawy te odnosił do nadmiaru wolnych kwasów. Nie ulega zaś wątpliwości, że tak zwana trucizna serowa należy do grupy „ptomainów."

I w rzeczywistości C. Vaughan'owi udało się otrzymać igiełkowate kryształy z serów które były przyczyną zasłabnięcia 300 osób, a to przez wytrawianie wyskokiem i podparowanie tegoż w n-i-s-k-i-e-j ciepłocie. Kryształy te wywoływały silne pieczenie na końcu języka, suchość w ustach i trudność w przełykaniu, jakoteż i dyaryę. Prócz tego Przysposobił również wyciąg wodny, który po dodaniu ługu sodowego wykłócał z eterem, osad powstały po zwietrzeniu

eteru na zimno rozpuścił ponownie w wodzie i wykłócił ponownie z eterem. Po wyparowaniu tego wyciągu eterowego w próżni utworzyły się kryształy, które te same objawy wywoływały.

Gdyby był podparowywany roztwór wodny sam przez się, to otrzymana pozostałość nie była trującą, zdaje się zatem, że ta trucizna ulatnia się poniżej albo przy 100° C.

7. Błędy w serze.

Niektóre zjawiska fermentacyjne występujące najczęściej podczas dostawania (starzenia się sera) odnosić potrzeba do wpływu pewnych organizmów, bakteryj, drożdży albo pleśni. Twory te znajdują się już w mleku przeznaczonem do wyrobu sera, albo też dostają się do sera podczas jego otrzymywania albo dojrzewania (dostawania) w serowniach. Prócz tych błędów, dla odróżnienia fermentacyjnemi nazywanych, są jeszcze inne, które powstają przez błędne i niestaranne przyrządzanie. W ogólności wiemy jeszcze bardzo mało co do błędów, prawdopodobnie dlatego, że jest mnóstwo przyczyn i do tych przyczyn, które wynikają już z błędów mleka wz. pewnych organizmów, przyłączają się jeszcze błędy sposobu fabrykacyi, tak że jest prawie niemożebnem wynaleść prawdziwą przyczynę.

„W-z-d-y-m-a-n-i-e" się sera. Polega ono na tem, że sery już w początku lub podczas fabrykacyi miejscami się wzdymają i później w czasie dojrzałości posiadają nieregularne otwory. Smak też takich serów nie jest przyjemny, dlatego też nie mają zbyt wielkiej wartości handlowej. Przeważnie mają one smak właściwy słodki, ostry a niełagodny, niekiedy zaś kwaśny a nawet zgniły.

Najczęściej wzdymają się (rosną) miękkie sery, które zawierają większą ilość serwatki i w których cukier mlekowy łatwo fermentuje.

Powodem rośnięcia serów są z pewnością niektóre bakterye i grzybki, które są w stanie rozkładać części składowe mleka, przeważnie cukier albo sernik, przyczem wytwarzają gazy; rozkład następuje tem silniej, im więcej ich w mleku się znajduje i im odpowiedniejszą jest ciepłota dla ich wegetacyi i rozmnażania się. A ponieważ wielka jest ilość takich bakteryj, dla tego też bardzo różnemi są przyczyny rośnięcia séra. Dotychczasowa nasza znajomość przyczyn powodujących błędy mleka i sera zebraną jest tylko z doświadczeń praktycznych, które zgadzają się na to, że wszystkie błędy wywołujące podobne wzdymanie polegają na silnym rozkładzie części składowych mleka.

Przyczynami wzdymania się sera są choroby mleka, zależne znów od chorób zwierząt, a mianowicie od choroby wymion, od nienormalnego stanu płciowego zwierząt, od latowania się, od młodziwa, dalej zależą one od nieczystości naczyń, niedokładnego wydojenia, od długiego przechowywania mleka w ciepłych, źle przewietrzanych stajniach itp.

Pasza może także spowodowywać podobne błędy, a mianowicie zepsuta pasza, zepsute odpadki fabryczne jak wytłoczyny, a wreszcie zła woda która zawiera bakterye i pleśnie, skutkiem tego że do niej gnojówka dopływa. Przy tem nie same fermentujące i gnijące pasze, które się do wnętrza ciała dostają, oddają te gnilne bakterye wprost na mleko, lecz połączona z niemi biegunka i powalanie wymion są źródłem z którego bezpośrednio do mleka są przenoszone bakterye. Także zepsuta albo z zgniłego żołądka otrzymana podpuszczka, dalej mleko zepsute lub zła woda do rozpuszczenia podpuszczki użyta a wreszcie inne błędy przy przyrządzaniu i przerabianiu sera mogą być powodem

wzdymania się sera. A mianowicie niedokładne przerobienie odłamków, zawierających w skutek tego w sobie za wiele serwatki i wysoka ciepłota serowni są też często przyczynami tego złego. Przez szybkie studzenie sera w danym razie za pomocą lodu i przez szybkie nasolenie można zapobiedz wzdymaniu się sera.

„S-t-e-p-e" sery (tz. Gläsler) są takie, które nie mają w sobie „ócz." Błąd ten natrafia się przy wyrobie sera ementalskiego wz. szwajcarskiego. Sery te prawie zawsze mają bardzo dobry smak, jednak brak „ócz" cz. dziurek zmniejsza ich wartość u nabywców. Powód tego błędu fermentacyi leży prawdopodobnie w niskiej ciepłocie serowni podczas dojrzewania sera.

Są też sery, (tz. Süssler) które mają „wiele drobniutkich dziurek „ócz." Nie mają smaku dobrego, dla tego też nie są zbyt poszukiwanemi. Eugling podaje, że brak wapna w popiele z sera może być powodem tego błędu.

„Niebieski" ser. Przyczyny powstawania tej barwy w serze mogą być bardzo rozmajte. Przedewszystkiem powodem zabarwienia tego mogą być pewne sole żelazowe i miedziowe. Te metale mogą się do sera dostawać tylko wtenczas, gdy mleko przez dłuższy czas styka się z żelaznemi, z miedzianemi niepolewanemi albo niedokładnie polewanemi naczyniami.

Przyczyniać się do tego mogą także i bakterye wytwarzające niebieski barwik; Hugo de Bries do nich przynajmniej odnosi występującą w ostatnich czasach w północnej Holandyi „niebieską chorobę" edamskiego sera, mimo że nieudało się zaszczepić tego or-

ganizmu na innych podłożach. Nie jest też pewnem, czy bakterye zabarwiające ser na niebiesko są temi samemi bakteryami, które nadają mleku barwę niebieską.

„Z-i-e-l-e-n-i-e-n-i-e" sera spowodowanem jest również przez używanie naczyń miedzianych.

Przy robieniu sera z mleka, które mocno nadkisło skutkiem wysokiej ciepłoty powietrza zewnętrznego jako też powietrza w serowniach, otrzymuje się produkt mający zawsze smak kwaśny, wewnątrz twardy a kruchy. Taki ser pleśnieje zazwyczaj w niedługim czasie.

„P-r-z-y-d-u-s-z-o-n-e-m" nazywa się mleko, które przechowywanem jest w ciepłocie, jaką ma przy wydojeniu, przez dłuższy czas w naczyniach przykrytych, albo też mleko, które stało podczas burzy w przestrzeni źle przewietrzanej i ma smak przytęchły. Takie mleko wydaje również niedobre sery. Tutaj należą też „bakterye" sery o właściwej, zielonej barwie, bardzo ostrym smaku, o przenikliwej koźlej woni. Sery takie są naturalnie całkiem bez wartości.

K-r-u-s-z-e-n-i-e s-i-ę t-w-a-r-o-g-u, czasem tak znaczne, że sery rozpadają się na kawałki, zdaje się że jest spowodowane nie tylko przez używanie nadkisłego mleka do wyrobu sera, lecz także przez błędy przy samym wyrobie.

Twarde sery mają niekiedy rysy albo s-z-p-a-r-y, sięgające nieraz dość głęboko do wnętrza sera; przylegające części są w skutek tego suche, twarde i gorzkie a ser taki jest bez wartości. W tych szparach powstaje także często i p-l-e-ś-ń.

„ P-o-p-l-a-m-i-o-n-e " sery, okryte na powierzchni białawemi, żółtawemi albo czarnemi plamami, o masistej powierzchni nie mają wartości już dla samego swego wyglądu, jakoteż nadzwyczaj spleśniałego a masistych serów bardzo ostrego smaku.

Badanie podpuszczki: exsencyi wz. prostku.

Metoda Dr. Soxhlet'a zmodyfikowana przez M. Fleischmann'a:

500 cc ś-w-i-e-ż-e-g-o, s-T-o-d-k-i-e-g-o mleka ogrzewa się na parowniku albo w kubku do 35° C. i dodaje 0·5 cc exsencyi podpuszczkowej (5 cc odpowiedniej cieczy podpuszczkowej rozcieńcza się woda przekroplona do 100 cc i z tej cieczy odmierza się dopiero 10 cc); 1 cc. podpuszczki odpowiada zatem 1 L = 1000 cc mleka. Ciecz miesza się dokładnie i obserwuje wiele czasu upłynie do ścięcia się mleka i podczas tego mieszania się mleko co pewien czas cieplomierzem umieszczonym w kubku. Za koniec reakcyi uważa się raś tę chwilę, w której mleko nie zlewa się już z sobą po na poruszanym cieplomierzem, lecz tworzy cząstki nie łączące się z sobą tj. gdy się T-a-m-i-e.

Przyjąwszy więc, że przy badaniu podpuszczki czas potrzebny do ścięcia się mleka wynosił przy 35° C. 3·55 minut, do ilości mleka x, któraby się ścięła w tej samej cieplocie od równej ilości podpuszczki w 40 minutach, można obrachować według rozumania:

$$3{\cdot}55 : 40 = 1000 : x \quad (= 11268),$$

tzn. 1 cc. cieczy podpuszczkowej (powyższej mocy) ścina 11268 cc. mleka w 40 minutach przy 35° C.; siła zatem podpuszczki ma się jak 1 : 11268.

Z podpuszczek sproszkowanych albo z kapsułek w nowszych czasach wprowa-

dzonych (przysposobionych przez roztrawienie żołądków cielęcych wodą HCl zakwaszoną i przez podparowanie przesączonego jasnego wyciągu z małą ilością oczyszczonego kleju i gliceryny na płytach szklannych przy 40° C.) odważa się oznaczoną ilość, rozpuszcza się w 100 albo 500 cc wody i z tak otrzymanego rozczynu bierze się do badania pewną krotną część objętości.

Jeżeli jest juź zbadaną siła pewnej podpuszczki a potrzeba obrachować wiele jej potrzeba do ścięcia pewnej oznaczonej ilości (np. 500 L) mleka, to uskutecznia się to w następujący sposób:

jeżeliby siła podpuszczki jak powyżej przy 35° C. w 40 minutach znaleziona została na 11268, to 11268 : 1 = 500 : x, x = 0·044 L. tj. do ścięcia 500 l mleka byłoby potrzeba 44 cc. tej essencyi.

Gdyby zachodziła potrzeba ścinania mleka w 20 minutach, to potrzeba użyć podwójnej ilości podpuszczki. Jeżeli ścinanie przedsiębierze się przy innej ciepłocie niż przy 35° C., to siłę podpuszczki trzeba w tym celu osobno oznaczyć.

Jeżeli 1 L podpuszczki o sile 1 : 11268 kosztuje 2 korony, to w-y-d-a-t-e-k na ścięcie 1000 L mleka przy 35° C. w 40 minutach obrachowuje się według równania:

11268 : 1000 = 200 : y (y = 17·7 złotego)

tj. ścięcie 1000 L mleka przy 35° C. w 40 minutach kosztuje 17·7 złotego.

Masło.

„Masłem" nazywa się tłuszcz słotowy otrzymany mechanicznie wyłącznie z mleka krowiego. Inne tłuszcze używane w następstwie masła powinny być w celu ich

wyobrażenia opatrzone napisami „sztuczne masło" lub „masło margarynowe". Według rozporządzenia z d. 12 lipca 1887 zakazanem jest mieszanie margarynowego masła z margaryną albo z innym tłuszczem; przy otrzymywaniu zaś margaryny należy do każdych 100 cz. na wagę tłuszczu nie pochodzącego z mleka dodawać 100 cz. mleka albo 10 cz. śmietanki.

Masło znajdujące się na targach ma bardzo rozmaite własności; ilość wody waha się od 7–35% i odpowiednio do tego ilość masła od 62–89%; średni skład według przeprowadzonych 300 rozbiorów masła krowiego i 11 rozbiorów masła sztucznego przedstawia się w liczbach następujących:

	woda	tłuszcz	sernik	cukier mlekowy	kwas mlekowy	sole
	%	%	%	%	%	%
masło krowie	15·59	84·39	0·74	0·50	0·16	0·66
masło sztuczne	10·57	85·82		1·14		2·47

Ilość soli kuchennej w maśle jest bardzo różna, stosownie do ilości dodanej soli i może dochodzić do 5% a nawet i więcej.

Przy braniu p-r-ó-b-k-i potrzeba pamiętać o tem, aby składała się z części wybranych różnych miejsc od powierzchni, od spodu i ze środka.

Masło przeczyste i przechowywać należy w naczyniach porcelanowych albo szklingutowych.

I. Ogólny rozbiór masła.

1. Oznaczenie wody.

5-7 g masła wysusza się albo w kolbce przez 6 godzin w suszarni przy 100-105° C. albo też ~~na~~ w szalce platynowej napełnionej do połowy wyżarzonym piaskiem, początkowo na łaźni wodnej a potem w suszarni aż do stałego ciężaru.

2. Tłuszcz.

5 g masła odważa się na szalkę Hoffmeister'a napełnioną do połowy mięszaniną piasku i gipsu. Szalkę ogrzewa się na łaźni wodnej aż do stopienia się masła, mięsza pręcikiem szklannym, aby masło w piasek wsiąkło i ~~wyschło przez~~ wstawia na (niejaki czas do suszarni. Po oziębieniu proszkuje się wraz z szalką i tłuszcz eterem wytrawia w sposób wiadomy.

3. Sernik i cukier mlekowy.

10 g wysuszonego masła rozpuszcza się na sączku za pomocą eteru, po rozpuszczeniu sączek wymywa wyskokiem a potem wodą. W przesączu albo też w pewnej tylko części jego oznacza się cukier mlekowy, str. ~~365~~, pozostałość zaś na sączku spala się według Kjeldahl'a i obrachuwuje ilość sernika mnożąc znaleziony azot przez 6·25.

Albo też w razie gdy sączek był poprzednio wysuszonym i odważonym: resztę pozostałą na sączku po wymyciu wodą wysusza się, odważa, spopiela i znowu odważa; przez odciągnięcie ciężaru popiołu od całej pozostałości wynajduje się ilość sernika.

Sernik oznaczyć też można wprost oznaczając azot według Kjeldahl'a w 5 g masła.

Cukru mlecznego nie oznacza się najczęściej bezpośrednio lecz z różnicy pomiędzy 100 a sumą wody + tłuszczu + sernika + soli.

4. Sole.

5–10 g masła wysusza się, tłuszcz wymywa na sączku eterem i wysokiem a potem spopiela sączek wraz z pozostałością.

W celu oznaczenia zaś s-o-l-i k-u-c-h-e-n-n-e-j w popiele rozpuszcza się masło w wodzie, przesącza, przesącz rozprowadza wodą do objętości 100 albo 200 cc i w krotnej cz. tego rozczynu oznacza się chlor wg. chlorek sodowy przez ~~III~~ miareczkowanie 1/10 normalnym roztworem azotanu srebrowego.

II. Dochodzenie czystości masła.

Obecnie co do czystości czyli prawdziwości bada się nie tylko krowie masło, co celu wykrycia w niem obcych domieszek, lecz na podstawie rozp. z d. 17. VII. 1887 takie i masło sztuczne, czy do niego na 100 cz. obcego tłuszczu dodane było 100 cz. mleka lub 10 cz. oli'a śmietanki na wagę.

Nie rozchodzi się zatem tylko o to, aby wykryć w mleku krowiem małe ilości obcych tłuszczów, lecz także na odwrót, aby w maśle sztucznem wykryć małe ilości masła krowiego.

W tym celu zaproponowane są następujące ~~sposoby~~ metody:

1. Punkt topliwości i punkt krzepnięcia tłuszczu i kwasów tłuszczowych.

Co do sposobu oznaczania punktu topliwości i punktu krzepnięcia por. przy „olejach i tłuszczach" str. ~~100~~.

Tu wypada tylko nadmienić, że masło krowie topi się przy 30·5 do 34 °C. i tężeje napowrót przy 19–20 °C., podczas gdy inne tłuszcze topią się i krzepną przy bardzo różnych ciepłotach (por. tablicę „oleje i tłuszcze"). Punkt topliwości i punkt krzepnięcia naturalnego tłuszczu równie jak wydzielonych nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych nie daje jednak pewnych wskazówek do udowodnienia domieszki obcych tłuszczów w maśle krowiem albo też domieszki masła krowiego w maśle sztucznem.

2. Oznaczenie ciężaru gatunkowego tłuszczu.

Ciężar gatunkowy oznacza się ~~dla~~ stopionego ~~albo~~ i przesączonego masła albo przy zwykłej ciepłocie według sposobów podanych dla stałych tłuszczów w rozdziale „Oleje i tłuszcze", albo też według propozycyi Estcourt'a i E. Königs'a ~~dla~~ w stopionem ciekłem masłe przy 100 °C.

W tym celu, według Königs'a, napełnia się rurkę odczynnikową wyjaśnionym tłuszczem, zawiesza się ją aż po szyjkę w łaźni wodnej, łaźnię ogrzewa aż do wrzenia i oznacza się za pomocą osobnego areometru, opatrzonego skalą od 0·845 do 0·870. Czyste masło krowie ma w tej ciepłocie c.g. = 0·865 – 0·868, pośrednio 0·867, sztuczne masło 0·859, tłuszcz wołowy i barani 0·860, szmalec wieprzowy i tłuszcz koński 0·861, mięszaniny tychże z mlekiem krowiem 0·859 – 0·865. Te stopnie zowią się stopniami masła. Aby te stopnie masła wynalezione przy 100 °C. przeprowadzić na stopnie odpowiadające ciężarowi gatunkowemu tj. na równą objętość wody o 100 °C., potrzeba znalezione stopnie pomnożyć przez 1·039.

Podług jam. Bell'a c.g. masła krowiego przy 37·8°C. waha się do 0·911–0·913, podczas gdy ciężar gatunkowy innych tłuszczów przy tej samej ciepłocie = 0·9028–0·9046; c.g. masła stałego przy 15–20°C. = 0·9077.

Oznaczenie c.g. tłuszczu może podług okoliczności tylko na p-r-ó-b-ę w-s-t-ę-p-n-ą

3. Optyczne zachowanie się masła.

Jeżeli w m-i-k-r-o-s-k-o-p-i-e p-o-l-a-r-y-z-a-c-y-j-n-y-m obserwuje się nie stopione tj. niekrystaliczne masło przy skrzyżowanych pryzmach Nicol'a, to pole widzenia jest całkiem ciemne, podczas gdy inne już raz stopione i przy oziębieniu skrystalizowane tłuszcze dają w tych samych warunkach jeszcze obrazy o ciemnem tle.

To zachowanie się masła pierwszy spostrzegł J. Campbell Brown w r. 1874. Ta próba została przez T. Taylor'a rozszerzoną a E. Mylius i inni uznali ją jako pomocniczą do wykrycia zafałszowań w maśle. Eugen. Dell udowodnia jednak niedokładność tego doświadczenia, ponieważ stare masło i margaryna posiadają również krystaliczną budowę i dowolnie stałe masło przyspasobione z tłuszczu na ciemno prażonego i z olejów roślinnych wykazuje ciemne pole widzenia. Alex. Müller zaproponował przyrząd do badania masła, r-e-f-r-a-k-t-o-m-e-t-r, jednak do dziś otrzymane wyniki nie są jeszcze dosyć pewne i stanowcze (por. „oleje i tłuszcze.").

4. Oznaczenie nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych według Hehner'a.

3–4 g jasnego wytopionego masła rozpuszcza się (podług Hehner'a) albo z 50 cc wysko-

ku i z 1-2 g wodnika potasowego, albo (według R. Wollny'ego) z 2 cc zgęsz. ługu sodowego i z 10 cc wyskoku w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej i potem podparowywa do suchości. Otrzymane mydło rozpuszcza się w 100 cc gorącej wody i zaprawia 5 cc zgęsz. kwasu siarkowego. Parowniczkę zawierającą już wydzielone kwasy tłuszczowe ogrzewa się jeszcze przez godzinę na łaźni wodnej i jasno stopione kwasy tłuszczowe przesącza razem z wodnistą cieczą przez poprzednio wysuszony i odważony sączek mający 11 cm w średnicy (z najlepszej bibuły szwedzkiej).

Na tym sączku wymywa się kwasy tłuszczowe bardzo ostrożnie tylko przy pomocy strzykawki około 1½ l gotującej się wody aż do zaniknięcia kwaśnego oddziaływania. Przesącz powinien być zupełnie jasnym; osięgnąć to można, jeżeli nie dopuści się do tego, aby woda z sączka zupełnie odciekła, lecz dolewa się ciągle wody tak aby sączek zawsze był pełnym.

Sączek zawiera nierozpuszczone kwasy tłuszczowe; gdy te skrzepną umieszcza się go w poprzednio odważonej kolbce, wysusza w suszarni przez 2 godziny i odważa.

Ilość nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych wynosi podług Helmer'a i innych pośrednio 87·5%, waha się zaś od 86·0 - 90·0%, te skrajne liczby znachodzą się jednak bardzo rzadko.

Tłuszcze zwierzęce służące do zafałszowania (łój, margaryna, szmalec) jakoteż i tłuszcze roślinne zawierają przeważnie 95-96% nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych i można je w czystym stanie bardzo dobrze odróżnić od czystego masła.

Ta metoda nie nadaje się jednak do dowodzenia małych domieszek np. 10–20% łoju, margaryny itp. do masła krowiego albo 10% śmietanki do zabielanego masła. Przyjmując razem z Hehner'em 87·5% nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych jako normę dla masła krowiego a 95·5% dla innych zwierzęcych i roślinnych tłuszczów, to w razie znalezienia w maśle 91% nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych, w-y-s-o-k-o-ś-ć d-o-m-i-e-s-z-k-i o-b-c-y-c-h tłuszczów obrachowuje się w sposób następujący:

95·5 – 87·5 = 8 i 91 – 87·5 = 3·5 zatem 8 : 3·5 = 100 : x (= 43·5), tj. że badane masło zawiera 43·5% obcych tłuszczów.

Uw. P-r-z-y t-y-c-h i p-r-z-y i-n-n-y-c-h m-e-t-o-d-a-c-h o-z-n-a-c-z-a-n-i-a t-ł-u-s-z-c-z-u p-a-m-i-ę-t-a-ć n-a-l-e-ż-y, ż-e m-a-s-t-o w-z. t-ł-u-s-z-c-z p-o-t-r-z-e-b-a n-a-j-p-i-e-r-w-e-j s-t-o-p-i-ć p-r-z-y 50° C. i d-o-p-i-e-r-o p-o d-ł-u-ż-s-z-e-m s-t-a-n-i-u w m-i-ę-j-s-c-u c-i-e-p-ł-e-m p-r-z-e-s-ą-c-z-y-ć p-r-z-e-z s-u-c-h-y s-ą-c-z-e-k, s-k-o-r-o o-s-i-ę-d-z-i-e s-i-ę n-a d-n-o c-a-ł-a i-l-o-ś-ć w-o-d-y i s-e-r-n-i-k-a. P-r-z-e-s-ą-c-z-o-n-y t-ł-u-s-z-c-z m-u-s-i b-y-ć b-e-z p-r-z-e-w-a-r-u-w-y m-i-ę-s-z-a-n-y-m p-o-d-c-z-a-s s-t-y-g-n-i-ę-c-i-a i k-r-z-e-p-n-i-ę-c-i-a, p-o-n-i-e-w-a-ż n-a-j-p-i-e-r-w-e-j o-s-i-a-d-ł-y-b-y s-i-ę n-a d-n-o c-z-ę-ś-c-i t-r-u-d-n-o r-o-z-p-o-z-n-a-w-a-l-n-y-c-h i b-y-t-o-b-y z-u-p-e-ł-n-i-e n-i-e-m-o-ż-e-b-n-e-m o-k-r-z-y-m-a-ć d-o-b-r-ą m-a-t-ę p-r-ó-b-k-ę p-o-ś-r-e-d-n-i-ą.

5. Oznaczenie lotnych kwasów tłuszczowych podług Reichert = Meissl = Wollny'ego.

5 g przesączonego masła odważa się dokładnie do zlewki porcelanowej (we-

dług Reichert-Meissl'a) albo do kolbki Erlenmeyer'a (według Wollny'ego) na 300 cc, tak aby tłuszcz nie wisiał na ścianach kolbki. Najlepiej uskutecznić to można w ten sposób, że stapia się tłuszcz na łaźni wodnej, po stopieniu dokładnie miesza, wciąga do pipety około 5 cc, wlewa do kolbki i waży dopiero po skrzepnięciu.

Do odważonego tłuszczu (według Reichert'a i Meissl'a) dodaje się 2 g wodnika potasowego i 40 cc. 80% wyskoku albo (według Wollny'ego) 10 cc. wyskoku 96% i 2 cc. 50% ługu sodowego (przechowywanego i odmierzanego bez przystępu CO_2) i podparuwuje się mięszaninę albo na szalce albo ogrzewa w kolbce z prostopadle na niej ustawioną ~~chłodnicą~~ chłodnicą przez 1/4 godziny w gorącej wodzie i przez ten czas wstrząsa często kolbę, poczem przeparuwuje się wyskok; do kolbki dodaje się za pomocą pipety (z parowniczki rozpuszcza się treść zmydloną w równej ilości wody i wlewa do kolbki) 100 cc. wygotowanej przekroplonej wody, kolbkę na łaźni wodnej ogrzewa, dopóki się roztwór mydlany nie wyjaśni, poczem dolewa 40 cc. rozc. kwasu siarkowego (25 cc. zgęsz. kwasu siarkowego rozcieńcza się wodą do obj. 1 l.) i 2 kawałki pumeksu i złącza szybko z chłodnicą.

Do połączenia używa się rurki szklannej na 7 mm szerokiej, na 1 ctm po nad korkiem wydętej w kulkę mającą 2 ctm. w średnicy, bezpośrednio zaś po nad kulką zagiętej ku górze pod kątem rozwartym i w odstępie 6 ctm. jeszcze raz zagiętej i to na dół pod kątem rozwartym.

Rurkę łączy się z chłodnicą za pomocą nie zbyt wązkiej rurki kauczukowej. Mięszaninę ogrzewa się nad słabym płomieniem tak długo (nie doprowa-

dzając do zagotowania) dopóki nierozpuszczalne kwasy tłuszczowe nie stopią się na jasny olej, poczem wzmacnia się płomień i w przeciągu pół godziny odkrapla dokładnie 110 cc do kolbki opatrzonej skalą. Ciecz przekroplona skłóca się, 100 cc. odsącza do kolbki marką opatrzonej i dodaje 1 cc. roztworu fenolftaleiny i miareczkuje w kubku szklannym 1/10 norm. wodnikiem barowym. Poczem ciecz czerwono zabarwioną przelewa się z kubka do kolbki i po odbarwieniu się cieczy wlewa się ją napowrót do kubka i miareczkuje do reszty. (R. Wollny używa ługu barowego zamiast sodowego do miareczkowania na tej podstawie, że w cieczy przekroplonej znajdują się zawsze małe ilości kwasu węglowego i że przejście barwy fenolftaleiny w barwę czerwoną występuje silniej przy używaniu ługu barowego, przyczem tworzy się tylko pojedyńczy węglan (bazowy).

Zużytą ilość cc. ługu przerachowuje się teraz na 110 cc. przez doliczenie do niej jednej dziesiątej (części) z całej ilości zużytego ługu barowego.

R. Tendtner zmienił to doświadczenie w następujący sposób: ~~[illegible]~~

5 g dobrze wymięszanego masła odważa się do kulistej kolbki na 350 cc, tłuszcz stapia się w kolbce na łaźni wodnej i dodaje do niego 10 cc. miareczkowanego wyskokowego roztworu wodnika potasowego (20 g wodnika potasowego ~~na~~ w 100 cc. wyskoku o 70° Tr.). Kolbkę wstrząsa się co pewien czas i wyparowuje większą część wyskoku; skoro mydło zgęstnieje wstrząsa się kolbkę i wdmuchuje (do niej) w pewnych odstępach czasu (co 1/2 minuty) powietrze z ręcznego mieszka. Po upływie 15–25 minut tłuszcz jest zupełnie zmydlonym i wydaloną z kolbki całą ilość wyskoku. Teraz dolewa się 100 cc. wody, kolbkę nie

zbyt szczelnie nakrywa i ogrzewa aż do rozpuszczenia się mydła. Do roztworu ogrzanego na 50 °C. dodaje się 40 cc. rozc. kwasu siarkowego (1:10), wrzuca 3 kawałeczki pumeksu jak groch wielkie i kolbkę łączy ~~się~~ natychmiast z chłodnicą nie dłuższą nad 50 ctm. i przekrapla ~~aż~~ do chwili aż przejdzie 110 cc. do odbieralnika (w 30–75 minutach); ciecz przekroploną silnie się skłóca, odsącza z niej 100 cc. przez suchy sączek, dodaje 3–4 kropel roztworu fenolftaleiny i miareczkuje 1/10 norm. roztworem wodnika barowego lub sodowego, przyczem raz przelewa się ciecz z kubka do kolbki i napowrót.

Ciecz przekroploną należy zawsze zbadać na kwas siarkowy; aby zaś kwas siarkowy nie był z parą porwanym, przyrząd należy połączyć za pomocą rurki wydętej w kulę jak przy przekraplaniu amoniaku, str. ~~152~~ i ~~159~~.

M. Mansfeld proponuje następujące doświadczenie i to bez dodatku wyskoku:

5 g. przesączonego i dobrze wymytego masła odważa się do kolbki o znanej pojemności (np. na 300–400 cc.) i stapia przez mierne ogrzewanie. Do kolbki dolewa się z pipety 2 cc. wodnego roztworu ługu potasowego, zawierającego 100 g. wodnika potasowego w 100 cc. i zatyka ją natychmiast korkiem, w który wstawia się pierwej rurkę z wapnem sodowem albo rurkę włoskowato wyciągniętą. Poczem miesza się ciecze przez wstrząsanie kolbki, ogrzewa ją do 80–100 °C. i pozostawia w spokoju przez dwie godziny.

A) Przez ten czas zmydla się cała ilość tłuszczu i mydło staje się przeźroczystem. Wtedy dolewa się 100 cc. wody, kolbkę ustawia na krótki czas na łaźni wodnej, aż do

rozpuszczenia się mydła, dodaje 40 cc. kwasu siarkowego (25 cc. zgęsz. kwasu siarkowego na 1 l.), wrzuca kilka kawałeczków pumeksu, przekrapla (według sposobu Wollny'ego) 110 cc. i 100 cc. przekropu miareczkuje jak powyżej.

Zdaje się jednak, że propozycya Mansfeld'a nie doznała życzliwego przyjęcia.

Inne zaproponowane mniej ważne zmiany, można śmiało pominąć.

W-s-z-y-s-c-y c-h-e-m-i-c-y j-e-d-n-o-z-g-o-d-n-i-e p-r-z-y-z-n-a-j-ą, ż-e m-e-t-o-d-a Reichert'a (s-ł-u-ż-ą-c-a d-o) o-z-n-a-c-z-a-n-i-a l-o-t-n-y-c-h k-w-a-s-ó-w t-ł-u-s-z-c-z-o-w-y-c-h w m-a-ś-l-e j-e-s-t d-o d-z-i-ś n-a-j-p-e-w-n-i-e-j-s-z-ą i n-a-j-l-e-p-s-z-ą m-e-t-o-d-ą d-o w-y-k-r-y-c-i-a o-b-c-y-c-h t-ł-u-s-z-c-z-ó-w w m-a-ś-l-e i m-a-s-ł-a k-r-o-w-i-e-g-o w s-z-t-u-c-z-n-y-m m-a-ś-l-e. W-s-z-y-s-c-y r-ó-w-n-i-e-ż z-g-a-d-z-a-j-ą s-i-ę n-a t-o, ż-e p-r-z-y-m-i-e-s-z-k-i t-e r-o-z-p-o-z-n-a-ć m-o-ż-n-a d-o p-e-w-n-e-j o-z-n-a-c-z-o-n-e-j g-r-a-n-i-c-y a m-i-a-n-o-w-i-c-i-e p-r-z-y d-o-m-i-e-s-z-c-e w-y-n-o-s-z-ą-c-e-j n-i-e m-n-i-e-j j-a-k d-z-i-e-s-i-ę-ć o-d-s-e-t-e-k.

Przyczyna tego ma swe źródło częściowo w błędach metod, których się nie da uniknąć, po części w tem, że ilość lotnych kwasów w maśle nie jest stałą.

a) B-ł-ę-d-y m-a-j-ą-c-e s-w-e ź-r-ó-d-ł-o w m-e-t-o-d-z-i-e. R. Wollny mniema, że metoda Reichert'a i Meissl'a zawiera w sobie szereg błędów i że błędy wynosić mogą: przez tworzenie się eterów podczas zmydlania z wyskokiem aż do -8%, te same

błędy przy przekraplaniu aż do −5%, skutkiem spójności ~~przylegania~~ kwasów tłuszczowych aż do −30%, a skutek rozmaitego przeciągu czasu użytego do przekraplania i różnej wielkości naczyń aż do +5% i nakoniec aż do +10% skutkiem tego, że ciecz przekroplona zawiera kwas węglowy. W celu uniknięcia więcej tych błędów poleca on przeprowadzić zawsze jednakowo doświadczenie przez niego zaproponowane.

Z tego też powodu poleca M. Mansfeld sposób zmydlenia bez dodawania wyzłoku.

E. Raümer utrzymuje przeciw doświadczeniom Wollny'ego, że nie ma powodu obawiać się absorbcyi k-w-a-s-u w-ę-g-l-o-w-e-g-o podczas zmydlania i że CO_2 jest bez znaczenia, dalej że nadm. kwas siarkowy nie powoduje ubytku tłuszczu, lecz owszem ich przyrost. Jeżeli na 5 cz. Muszeru używa się 1·4 cz. wodnika potasowego i kwasu siarkowego rozcieńczonego w stosunku 2:5:100, to otrzymuje się te same wyniki jak przy metodzie Wollny'ego, jeżeli tylko szybko się postępuje. Ubranie się jest zawsze jednakowe ~~z~~ rozcieńczonego czy nadmiernego wyzłoku podczas zmydlania, rozchodzi się tylko o to, żeby doświadczenie przeprowadzić w ile możności jak najszybciej. Dla tego więc E. Raümer zaleca używać naczyń powlekanowych do zmydlania Muszeru i wydalenia wyzłoku.

P-r-z-e-z p-r-z-e-k-r-a-p-t-a-n-i-e, jak to już Reichert dowiódł, n-i-e o-b-a-w-y-m-u-j-e s-i-ę c-a-ł-e-j i-l-o-ś-c-i l-o-t-n-y-c-h k-w-a-s-ó-w, p-o-n-i-e-w-a-ż p-o-d-c-z-a-s p-r-z-e-k-r-a-p-l-a-n-i-a o-n-e s-i-ę n-i-e-u-s-t-a-w-n-i-e r-o-z-k-ł-a-d-a-j-ą. Nie można tego uniknąć, przy

przekraplaniu w strumieniu pary wodnej (podług R. Meyer'a), pomijając już nawet tę niedogodność, że przekraplanie w ten sposób zabiera sześć godzin czasu.

b) B-ł-ę-d-y s-p-o-w-o-d-o-w-a-n-e z-m-i-e-n-n-y-m s-k-ł-a-d-e-m m-a-s-ł-a.

S-p-a-l-a-n-z-a-n-i (w Beggio) wylicza cały szereg czynników, od których zależy ilość lotnych kwasów tłuszczowych w maśle; ilość ta według niego zależną jest ~~np.~~:

α) od rasy krowy od której mleko pochodzi; przy rasie simmentalskiej i z Beggio ilość tychże była bardzo różną, przy rasie szwyckiej wyższą, przy rasie holenderskiej niską.

β) od wysokości ponad poziom morza; masło otrzymywane w miejscowościach nisko położonych ma zawierać mniej lotnych kwasów, niżeli masło wytwarzane w miejscowościach wyżej położonych.

γ) od peryodu dojności; im dalszy peryod, tem mniej lotnych kwasów mleko zawiera.

δ) od sposobu przyrządzania; c-e-n-t-r-y-f-u-g-o-w-a-n-e masło (o małych kuleczkach tłuszczu) ma zawierać więcej lotnych kwasów tłuszczowych, niż masło otrzymane przez odśmietankowanie (mleka zsiadłego na ~~talerzach (Satte)~~ salaterkach (Satte)) (o wielkich kulkach tłuszczu).

ε) od czasu i sposobu przechowywania masła; w maśle przechowywanem w s-z-c-z-e-l-n-i-e zatkanych naczyniach przy 12–15° C. i wystawionych na światło zwiększa się ilość lotnych kwasów tłuszczowych, podczas gdy zmniejsza się w maśle wystawionem na działanie powietrza.

Te spostrzeżenia zgadzają się z postrzeżeniami Wollny'ego i C. Virchow'a, który podaje, że trójglycerydy lotnych kwasów tłuszczowych ulegają w czasie przechowywania

rozkładowi skutkiem działania grzybków i z-m-n-i-e-j-s-z-a się ilość lotnych kwasów tłuszczowych i równocześnie wzmaga się z-j-e-d-n-o-c-z-e-n-i-e całej masy, tak że bardzo zjełczałe masło przyjmuje charakter masła mieszanego (sztucznego), podczas gdy wysoki stan zjełczenia może być w rzeczywistości dowodem naturalnego masła.

Według C. Virchow'a wszystkie liczby ostateczne (graniczne) są za wysokie, gdy rozchodzi się o masło bardzo zjełczałe. W takich razach należy oznaczyć stopień zjełczenia masła a sprzedaż zjełczałego masła powinna być ustawami zabroniona.

c) L-i-c-z-b-y g-r-a-n-i-c-z-n-e i o-b-r-a-c-h-o-w-a-n-i-e
w-i-e-l-k-o-ś-c-i p-r-z-y-m-i-e-s-z-k-i.

Powyższe okoliczności są powodem, że takie przy tej metodzie prawdziwe masło krowie wykazuje nieznaczne wahania. Do pierwszych próbach zdrowo, że można będzie przyjąć ilość tygu sodowego spotrzebowanego do zobojętnienia lotnych kwasów tłuszczowych w 5 g masła kwaśnego pośrednio na 24·94 cc (o okrągłej liczbie 28 cc.) 1/10 norm. Tygu sodowego a E. Reichert był tego zapatrywania, że masło jest już zafałszowanem, jeżeli spotrzebuje tylko 25 cc., ponieważ wszystkie inne tłuszcze wymagają najwyżej 0·4–1·0 cc. 1/10 norm. Tygu, jeden tylko olej kokosowy wymaga więcej a mianowicie 7·4 cc.; por. tablicę przy „olejach i tłuszczach".

Niewątpliwie byłoby jednak przyjąć te cyfry jako graniczne, ponieważ dla prawdziwego czystego masła znaleziono niższe wartości i tak Hendtner znalazł ~~dla prawdziwego czystego masła~~ w jednym wypadku tylko 24·25 cc., Birnbaum 24·9 cc., A. H. Allen

podaje cyfry próbki o 22·63, 29·39, 22·27 i 22·05 cc., F. Wirth znalazł w większej liczbie przypadków 25·32 cc., a między 97 próbkami miasta tylko dwie wymagały więcej niż 26 cc. a przytem 3 próbki wydały nienormalne liczby jak 20·9 i 21·2 (wg. 21·4 i 21·2, wg. 20·4 cc.; we Włoszech znaleziono liczby wahające się między 20·63 a 31·79 cc., w Amsterdamie 23–32 cc.

Te wahania, szczególniej w najniższej cyfrze granicznej są powodem, że bardzo niepewnem jest o-b-r-a-c-h-o-w-a-n-i-e i-l-o-ś-c-i p-r-z-y-m-i-e-s-z-k-i d-o m-a-s-t-a k-r-o-w-i-e-g-o w-z. p-e-w-n-e-j cz-ę-ś-c-i m-a-s-t-a k-r-o-w-i-e-g-o w s-k-ł-a-d-z-i-e m-a-j-ą-c-e-m m-a-j-ą-t-e i nie dozwalają na wykrycie małych dodatków.

E. Reichert przyjmował powr. 13·97 albo w okrągłej liczbie 14·00 cc. 1/10 norm. Tugu dla 2·5 g masła i na tej podstawie obrachowywał ilość masła (M) w mieszaninie tłuszczowej z ilością użytych (n) cc. 1/10 norm. Tugu według równania $M = a(n - b)$ czyli po wstawieniu prawdziwych wartości dla a i b:

$$M = (4{\cdot}30 \pm 0{\cdot}24)(n - 0{\cdot}30)$$

tj. aby wynaleść w odsetkach prawdopodobną ilość masła w mieszaninie tłuszczowej, należy odjąć 0·30 od ilości cc. spotrzebowanych przy miareczkowaniu i resztę pomnożyć przez 4·30. Prawdopodobny błąd, jaki się w tym rachunku popełni, wynosi $\pm 0{\cdot}45(n - 0{\cdot}30)$; będzie on tem większym, im większem będzie n, im większą będzie ilość masła i wynosi np. dla

$$n = 14 \text{ i } M = 100: \pm 0{\cdot}24 . 13{\cdot}7 = \pm 3{\cdot}3\%.$$

Co do rozwiązania formuły por.: Eug. Sell: Mittheilungen d. Kaiserl. Gesund-

heilsames 1886. str. 519 i 520.

Reichert był tego zapatrywania, że masło jest zafałszowanem, jeżeli wymaga 12·5 cc. na 2·5 masła (= 25·00 cc. na 5 g.) i że stanowczo rozpoznać można domieszki wymagające więcej niż 10% obcych tłuszczów.

E. Meissl przyjmuje za liczbę pośrednią 28·8 cc. dla 5 g. masła a dla obcych tłuszczów 30 cc. i stawia następującą formułkę:

$$M = 3{\cdot}875\,(n - 3).$$

Widocznem jest, że obwachowanie według tej metody ilości przymieszek jest także całkiem zależne do wartości granicznych i pośrednich, jakie się przyjmie dla czystego masła i innych tłuszczów. Np. jeżeli do masła margarynowego dodaje się 5% masła krowiego, które przy 5 g. spotrzebowuje 31·00 cc 1/10 norm. Tugu, to otrzymany rezultat będzie ten sam jak przy domieszce 6% krowiego masła o 25 cc. lub przy 7% masła krowiego o 22 cc. 1/10 n. Tugu. W każdym razie nie można do dziś dnia dokładnie domieszki masła krowiego do masła sztucznego niższej niż 5%, jak w ogóle dodatków nawet przy ograniczeniu błędów rozbioru na 1–2%; jakoteż nie odwrót, jeżeli się przyjmie 21–32 cc dla lotnych kwasów zawartych w 5 g. masła, masło krowie może być zmieszanem z ilością obcych tłuszczów wynoszącą nawet aż do 33% i nie można z pewnością twierdzić, że masło jest zafałszowanem. Tak np. olej kokosowy o 7·4 cc. lotnych kwasów tłuszczowych może być dodanym do masła krowiego (o 32 cc.) w ilości dochodzącej aż do 45% i wydu dopiero masło o najniższej ilości lotnych kwasów tłuszczo-

wych (21 cc.).

W takich więc wypadkach zdowodnić można domieszkę małych ilości oznaczając ilościowie wartość zmydlenia według sposobu Köttstorffer'a.

6. Oznaczenie wartości zmydlenia według Köttstorffer'a.

1-2 g. tłuszczu oczyszczonego przez przetopienie i przesączenie odważa się do kubka na 45 cc., dodaje 25 cc. wyskokowego roztworu wodnika potasowego i ogrzewa na łaźni wodnej. Skoro wyskok zaczyna wrzeć, miesza się ciecz pręcikiem szklanym w celu dokładnego rozpuszczenia tłuszczu, co nie trwa dłużej nad 1 minutę. Pręcik szklanny opłukuje się wyskokiem do kubka i składa się go w miejsce bezpieczne; kubek zaś nakrywa się szkłem zegarowem i ogrzewa miernie jeszcze przez 15 minut, tak, aby wyskok nie gotował się zbyt gwałtownie. Potem roztwór wyskokowy usuwa się z łaźni wodnej, rozprawia 1 cc. wyskokowego roztworu fenolftaleiny i miareczkuje ½ norm. HCl. (Kwas siarkowy nie nadaje się, ponieważ przy miareczkowaniu tworzy się K_2SO_4 nie rozpuszczalny w wyskoku, przez co końcowa reakcya nie jest dostatecznie wyraźna.) Granica zobojętnienia jest bardzo widoczna i ciecz barwi się czysto żółto z chwilą dodania nadmiaru kwasu.

Ilość wodnika potasowego połączonego z kwasami zawartemi w 1 g. tłuszczu obrachowuje się w mgrm z różnicy kwasu solnego wynikającej pomiędzy ilością odpowiadającą 25 cc. roztworu wodnika i ilością użytą przy odmiareczkowaniu.

W celu dokładnego oznaczenia ~~miareczki~~ miana należy 25 cc. wyskokowego rozczynu KOH gotować w podobny sposób przez 15 minut na łaźni wodnej i potem dopiero miareczkować ½ norm. HCl. ~~Miareczka~~ Miano ługu słabnie co 5–6 dni o 1/10 – ½ cc. względem ½-norm. HCl, dlatego rozczyn potasowy sprawdzać należy co pewien czas, ług potasowy zaś musi być też tak samo zgęszczonym (zatem ½ norm.) jak HCl. Do rozpuszczania zaś KOH należy używać dokładnie oczyszczonego wyskoku.

J. Köttstorffer dowodzi, że 1 g. czystego tłuszczu z masła wymaga 222–232 mgrm., to jest pośrednio 227 mgrm. wodnika potasowego, znacznie zaś mniej mgrm. 1 g tłuszczów do fałszowania masła używanych. Jeżeli się 195·5 mgrm. KOH przyjmie dla 1 g obcych tłuszczów, to ilość domieszki obrachuwuje się w sposób następujący:

$$(227-195{\cdot}5):(227-2)=100:x \text{ albo } x=(227-n)\,3{\cdot}17,$$

przyczem n oznacza liczbę zużytych mgrm. KOH przy badanym tłuszczu.

Zamiast ½ norm. wyskokowego rozczynu KOH, którego ~~miareczka~~ miano szybko się zmienia, używa F. Becker trwałego wodnego rozczynu ługu potasowego. Na 1–2 g masła dodaje więc 10 cc. tego ługu i 50 cc. bezwodnego wyskoku.

A. Hausen proponuje zaś, aby do KOH używać słabszego wyskoku, ponieważ mocny wyskok łatwo się utlenia i zulatnia, przez co rozczyn staje się nietrwałym. Liczby graniczne podaje na 221·5 – 233·0, pośrednio 227·0 mgrm. KOH na 1 g masła. W niepomyślnym razie przed obserwacyą ujść może co najwyżej 22% obcego tłuszczu. Najniższe wartości zmydlenia odpowiadały 90% nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych.

7. Zkombinowane doświadczenie.

Reichert'a i Köttstorffer'a.

Morse i Burton, później Planchon, Johnstone a nakoniec Boudzyński i Rufi zaproponowali, aby razem połączyć oznaczenie całej ilości kwasów tłuszczowych tj. rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych. W zasadzie metody ich nie różnią się bardzo od siebie: 4–5 g masła zmydla się z 50–60 cc ½ norm. wyskokowego roztworu ługu potasowego przez 20 minut podczas czego chłodnicę ustawia się prostopadle na kolbce ~~używając przytem chłodnicy~~ (, po oziębieniu miareczkuje jak powyżej ½ norm HCl przy dodaniu fenolftaleiny jako ukaziciela i wynajduje całą ilość kwasów wz. tak zwaną liczbę (wartość) zmydlenia. Poczem ~~się~~ wyskok należy wyparować i dodać 50–60 cc. ½ norm HCl (wz. kwasu siarkowego) tj. tyle, wiele cc. KOH użyto poprzednio do zmydlenia. Wydzielone kwasy tłuszczowe odsącza się i wymywa, a w przesączu zawarte kwasy tłuszczowe miareczkuje się ½ norm HCl.

Albo też wydzielone kwasy tłuszczowe rozpuszcza się w wyskoku na sączku i odmiareczkowuje je ½ norm. wyskokowym roztworem KOH. Różnica pomiędzy całą ilością zużytego KOH a ostatnią ilością, wykazuje ilość KOH, jaka spotrzebowaną była do zobojętnienia lotnych kwasów tłuszczowych.

8. Oznaczenie ~~wartości~~ liczby jodowej podług Hübl'a.

Tak zwana ~~wartość~~ liczba jodowa jest więcej charakterystyczną dla tłuszczów i oleju niż dla masła, podług okoliczności może jednak służyć do ugruntowania rezultatów znalezionych przez inne metody (sposób przeprowadzania podanym jest przy „olejach i tłuszczach).

9. Metoda szlamowania według Ad. Mayer'a.

Metoda ta polega na tem, że prawdziwe masła nietopione nie łączy się w ciepłocie topienia w zbyt wielkie kuleczki tłuszczowe, podczas gdy przy sztucznem maśle z konieczności przedtem topionem zjawisko to występuje z wielką łatwością.

Przez wyszlamowywanie w lejku ciepłą wodą można z łatwością wymyć prawdziwy tłuszcz, znajdujący się w maśle jeszcze w stanie mleczanki, podczas gdy krople domięszanego tłuszczu zbierają się coraz więcej na powierzchni i dają łatwo rozpoznać swoje pochodzenie.

Metoda ta jest jeszcze za mało wypróbowaną, aby ją na tem miejscu obszerniej podawać.

10. Inne metody.

Inne metody jakościowego badania masła na obce tłuszcze są następujące: Hager'a wz. Kunstmann'a: spalanie tłuszczu za pomocą knota i ocenianie woni; J. W. Gatehouse'go: badanie na stearymian potasowy, który nierozpuszcza się w alkalicznych rozczynach; C. Husson'a: badanie rozpuszczalności w mieszaninie eteru i wyskoku; Horsley'a wz. Balard'a: rozpuszczenie masła w eterze i badanie tego rozczynu przy 20°C. alkoholem metylowym, przyczem nie strąca się masło, lecz inne tłuszcze itd.

11. Oznaczenie wolnych kwasów tłuszczowych wz. stopnia zjełczenia masła.

5-10 g masła rozpuszcza się w kolbie szklanym w mieszaninie 20 cc eteru i 10 cc. wyżkohu, dodaje 1 cc. roztworu fenolftaleiny i mieszaninę miareczkuje się 1/10 norm. wyżkohowym roztworem Kugu potasowego. Od zużytej ilości cc. odejmuje się ilość cc. zużytych przy równoczesnem przeprowadzeniu „ślepego" miareczkowania mieszaniny eteru i wyżkohu.

Podług zużytej ilości 1/10 norm. KOH obrachowuje się stopnie kwasowe czyli ilość cc. norm. alkali, jaka potrzebną jest do zobojętnienia 100 g. tłuszczu, przyczem każdy 1 cc. norm. alkali zużytego przy 100 g. tłuszczu nazywa się stopniem kwasowym (1°).

Dobre masło może najwyżej wykazywać 8° kwasowych.

12. Wykrywanie obcych barwików w maśle.

Barwienie masła na żółto jest po cichu cierpianem (jestto w każdym razie nadużycie).

Żółte barwiące barwiki metalowe nie powinny być prawie używane odkąd jest wiadomo, że istnieje cały szereg dobrych, odpowiednich a niewinnych barwików. Jeżeli jednak rozchodzi się o obawę, to najpierwej należy tłuszcz ~~odciągnąć za pomocą eteru~~ rozpuścić w eterze i pozostały osad zbadać na metale według zwykłych zasad analitycznych. W celu zaś przekonania o organicznem pochodzeniu barwików postępuje się w następujący sposób:

50-100 g masła i 100-200 cc. wody ogrzewa się w kolbie szklanej aż do stopienia masła, kolbę zatyka i zawartość silnie stłacza, przesącza i część przesączu bada w następujący sposób:

a-m-o-n-i-a-k-u

a) jeżeli po dodaniu ~~xxxxxxxx~~ lub alkaliów ciecz brunatniejsze albo ciemniej to masło zabarwionem jest o-s-a-r-y-s-z-e-m.

b) jeżeli ciecz niebieszczeje z wyjątk. k-w-a-s-e-m s-i-a-r-k-o-w-y-m a na dodaniem wody wydzielają się brudno zielone kłaczki, to obecny jest o-r-l-e-a-n-x; jeżeli zaś niebieski roztwór przechodzi wkrótce w liliowy albo brunatno fioletowy, a jeżeli w drugiej próbce zamiast kwas ~~xxxxxxxx~~ c-y-t-r-y-n-o-w-y krawiasko zielone zabarwienie, to potem rozpuszcza się s-a-f-l-o-r.

c) jeżeli na dodaniem kwasu solnego powstaje krystaliczny osad i ciecz się odbarwi, to dodany był żółty barwik (farbą) (V-i-c-t-o-r-i-a (Dinitrochressolo-kalium używane w laszpatrze szafranu); przy (tłoczenia z pudrem) z bezpłatem pozostałości ~~xxxxxxxx~~ (rozpuszcza się w benzolu) do niego i barwi go na żółto. Jeżeli powstaje osad żółty a ciecz się nieodbarwia, to wskazuje to na barwik żółty M-a-r-t-i-u-s, ~~xxxxxxxx~~ (a w takim razie powstawałby czerwonobrunatny osad na dodaniem wodnika sodowego do innej części przesączu.

d) jeżeli na dodaniem chlorku żelazowego powstaje kłaczkowaty, czarno brunatny osad, to barwik (masła pochodzi z) kwiatów r-e-g-i-e-n-k-u, przy powstaniu brunatno czarnej barwy z (s-a-f-l-o-r-u, ze (s-z-a-f-r-a-n-u zaś przy wystąpieniu ciemno-brunatno czerwonego zabarwienia.

A. B. Leeds poleca (w tym celu) następujący sposób:

100 g masła prawdziwego lub sztucznego rozpuszcza się w 300 cc. czystego eteru naftowego (c.g. 0·638), roztwór oddziela się na lejku do wody i soli i na lejku wymywa wodą, (w ogóle) w całości 100 g. wody. Potem roztwór tłuszczu odstawia się na 15-20 godzin w zimie ~~xx~~

wystawia na działanie mrozu, w lecie umieszcza w lodowni, przez co większa część stearyny wykrystalizuje. Jasny od osadu zlany rozczyn kłóci się z 50 cc. 1/10 norm. rozczynu KOH, przez co odciąga się barwiki z eteru naftowego. Ciecz wodną, zawierającą barwiki w rozpuszczeniu oddziela się od rozczynu tłuszczu i zakwasza ostrożnie rozc. HCl o tyle, aby rozczyn słabo kwaśno oddziaływał na papierki odczynnikowe. Poczem rozczyn przesącza się przez odważony sączek i wodą wymywa. Pamiętać jednak przytem należy, że rozczyn tłuszczów w eterze naftowym zawsze ma barwę jasno żółtą, która pochodzi od samych tłuszczów i olejów.

W celu rozpoznania pojedyńczych barwików podaje autor następującą tablicę:

przybiera barwę z nastp. odczynnikami:

barwik	zgęsz. H_2SO_4	zgęsz. HNO_3	$H_2SO_4 + HNO_3$	zgęsz. HCl
anatto (ciecz)	indychtowo niebieska przechodząca we fioletową.	niebieska, odbarwia się po dłuższym czasie	podobnie	żadnej zmiany tylko brudno żółtawa albo brunatna.
anatto i odbarwione masło	niebieska, zielenieje i powoli przechodzi w fioletową.	niebieska, przy przejściu w zieloną odbarwia się.	bezbarwna	fioletowa; po wyparowaniu HCl powraca barwa pierwotna.
ostrysz	czysto fioletowa	fioletowa	fioletowa	fioletowa, po wyparowaniu HCl barwa pierwotna na nowo występuje.

barwik	zgęsz. H_2SO_4	zgęsz. HNO_3	$H_2SO_4 + HNO_3$	zgęsz. HCl.
ostrysz i odbarwione masło	fioletowa do szkarłatnej	fioletowa do czerwono fioletowej	podobnie	bardzo piękna fioletowa
szafran	fioletowa do kobaltowo niebieskiej, później czerwonawo brunatna	jasno niebieska, przechodzi w jasno czerwono brunatną	podobnie	żółta, przechodzi w brunatno żółtą
szafran i odbarwione masło	ciemno niebieska, szybko przechodzi w czerwonawo brunatną	niebieska, przechodzi w zieloną, potem w brunatną	niebieska, przechodzi szybko w szkarłatną	żółtawa, przechodzi w brudno żółtą
marchew	czerwono brunatna	odbarwia	wydaje dymy NO_2 i woń spalonego cukru	barwa pozostaje
marchew i odbarwione masło	czerwonawo brunatna, do szkarłatnej podobna jak przy ostryszu	żółta zanikająca	podobnie	słabo brunatna
nogietki	ciemno fioletowo zielona trwała	niebieska przechodzi natychmiast w brudno żółto zieloną	zielona	zielona do żółtawo zielonej

barwik	zgęsz. H_2SO_4	zgęsz. H_2NO_3	$H_2SO_4 + HNO_3$	zgęsz. HCl
saflor	jasno brunatna	odbarwia się częściowo	odbarwia się	bez zmiany
żółta anilina	żółta	żółta	żółta	żółta
Martius	blado żółta	żółta, czerwonawy strąt.	żółta	żółty strąt, detonujący za dodaniem NH_3 i po wyżarzeniu.
Victoria	odbarwia się częściowo	podobnie	podobnie	barwa powraca się po zobojętnieniu amoniakiem.

Poszczególne barwiki używane były w wyskokowym rozczynie. Tak rozczynów jak i odczynników bierze się po 2-3 kropel. ~~NH_3~~ Ostrysz brunatnieje od ~~ostrysza~~ NH_3, po po zulotnieniu się lub wydaleniu amoniaku powraca pierwotna barwa.

Podług R. W. Moore'go żółty barwik m-a-r-c-h-w-i nie rozpuszcza się w ługu potasowym. W celu wykrycia tego barwika rozpuszcza się tłuszcz w dwusiarczku węgla, dodaje wyskoku, silnie skłóca i pozostawia do odstania się. Tworzą się dwie warstwy, warstwa z dwusiarczkiem węgla, zawierająca tłuszcz, bardzo ciemno zabarwiona i warstwa wyskokowa bezbarwna. Jeżeli się doda do cieczy, która się dłuższy czas odstała chlorku żelazowego, to spostrzedz można w razie gdy marchew używaną była do zabarwiania, że barwik jej przechodzi powoli do wyskokowej warstwy, podczas gdy ~~odbarwia~~

~~Na~~ dwusiarczek węgla odbarwia się prawie zupełnie.

Naturalne niebarwione masło nie powinno się odbarwiać przy tej próbie.

13. Udowodnienie środków konserwujących.

Udowodnienie (dodatku) środków konserwujących przez sole, (np: boraksu, kwasu borowego lub salicylowego itp.) przeprowadza się jak przy mleku, str. ~~241~~.

14. Udowodnienie domieszki mąki zbożowej, papki ziemniaczanej itp.

W pojedyńczych wypadkach znaleziono masło zafałszowane mąką zbożową, papką ziemniaczaną albo rozbitym białym serem.

Te dodatki wykrywa się łatwo przez rozpuszczenie masła w mieszaninie wysokoc. i eteru, przez co domieszki pozostają w stanie nierozpuszczonym i zebrane być mogą na odważonym i wysuszonym sączku i oznaczone ilościowo. Pod mikroskopem rozpoznać można rodzaj osadu i oznaczyć ilość skrobi wz. ziarnu (przy dodatku sera) w sposób widomy.

Oleje, tłuszcze, smary i wosk przemysłowy.

A. Oleje i tłuszcze.

Tłuszcze otrzymywane z królestwa roślinnego lub zwierzęcego są przeważnie mięszaninami składającemi się z połączeń kwasów tłuszczowych z mniejszą lub większą ilością wolnych kwasów tłuszczowych.

Jako zasada występuje przeważnie glyceryna. Główne kwasy tłuszczowe są: kwas palmitynowy, stearynowy i oleinowy. Obok nich znajdują się w większych lub mniejszych ilościach: kwas masłowy, kapronowy, kaprylowy, kaprynowy, laurowy, erukowy, mirystynowy, lniany i rycynowy (rącznikowy). W tłuszczach zwierzęcych glycerynę zastępuje niekiedy c-h-o-l-e-s-t-e-r-y-n-a, w tłuszczach roślinnych f-y-t-o-s-t-e-r-y-n-a. Tłuszcze są stałe i ciekłe zależnie od tego, czy w składzie ich przeważa kwas stearynowy (twardy w stanie wolnym) czy też ciekły kwas oleinowy. Charakterystyczne własności tłuszczów zależą w ogólności od stosunkowo małych ilości jednego lub kilku powyżej wymienionych kwasów.

Ponieważ tłuszcze nie są właściwemi chemicznemi połączeniami, lecz tylko są mięszaniną różnych połączeń, to udowodnienie zawartości pewnej części składowej służy do rozpoznania tychże. Częściej jednak potrzeba wnioskować o naturze tłuszczu przez obserwowanie zachowania się względem pewnych odczynników tj. przez stosowanie różnych metod obserwacyjnych.

W handlu jedynie stósowanemi sposobami poznawania dobroci tj. oznakami dobroci są próby zasadzające się na badaniu smaku i woni, i tylko wielka wprawa z biegiem czasu nabyta ułatwia rozpoznanie produktów mających mniejszą wartość a nawet i małych

ilości domieszek obcych Tłuszczów.

Naukowe sposoby badania rozpadają się na

I. fizyczne sposoby badania i na

II. chemiczne sposoby badania.

I. Fizyczne metody badania.

1. Ciężar gatunkowy.

Do oznaczenia ciężaru gatunkowego czystych Tłuszczów z wszystkich przyrządów tylko piknometr powinien być używanym, bo ani waga westfalska, jakoteż i różnego kształtu areometry napotykają na zbyt wielki opór, jaki wywierają na nie oleje które są gęste w zwykłej temperaturze.

Do oznaczenia c.g. oleju używa się zwykłego piknometru, przy stałych Tłuszczach zaś szerokiej, u góry zeszlifowanej kolbki, której otwór przykrywa się obszlifowanem szkiełkiem tj. przykrywką. Do kolbki nalewa się w tym celu nawpół ostudzonego Tłuszczu tak, aby utworzył się jeszcze ~~stożek~~ czub, który po 24 godzinach ścina się szkiełkiem przykrywkowem, poczem dważa się kolbkę.

Inne polecenia godne metody służące do oznaczenia c.g. stałych Tłuszczów przy różnych temperaturach podane są przez Wollny'ego a mianowicie przy 0° i przy 15° C.:

Wygiełek platynowy na 20 cc. przedziurawia się w 2 naprzeciwległych miejscach i w otworach tych umocowuje się druciki platynowy na obu końcach haczykowato wygięty. Ten drut łączy się z drugim drutem, który ma u góry uszko, na które wiesza

się go wraz z tygielkiem na dzióbku wagi. Tak urządzony tygielek waży się najpierwej próżny a potem we wodzie o ciepłocie 0° C. To zaś ostatnie odważenie przeprowadza się w sposób następujący: ponad szalką wagi ustawia się niską ławeczkę z cieńkich deszczułek zrobioną, tak że ruchy wagi nie doznają żadnej przeszkody. Na ławeczkę tej ustawia się kubek szklanny z rozbitym lodem i w niego wkłada drugi mniejszy kubek, w który nalewa się przegotowanej przekroplonej i poprzednio odpowiednio oziębionej wody aż do oznaczonej ciepłoty ~~wysokości~~ i wpuszcza się w nią tygielek platynowy, tak że on w niej swobodnie wisi i zanurza się w niej powyżej haczyków. Teraz odważa się go w wodzie. Po odważeniu, wyjmuje się go z wody, suszy nad płomieniem i wlewa do niego około 15 g. stopionego tłuszczu. Tłuszczu nie studzi się szybko lecz wstawia się tygielek do wody ogrzanej do 15° C. Tygielek wraz z zawartością waży się w powietrzu (w zwykły sposób, na wadze), poczem stawia do wody przekroplonej, lodem studzonej i pozostawia przez jedną godzinę w spokoju i potem waży w wodzie ostudzonej do 0° C., tj. otoczonej topniejącym lodem. C. g. obrachowuje się potem według formułki:

$$\underline{T} = \frac{\underline{b}_1 - \underline{t}_1}{\underline{b}_1 - \underline{b}_2 - \underline{t}_1 + \underline{t}_2},$$

przyczem $\underline{t}_1$ oznacza ciężar próżnego tygla w powietrzu,
" $\underline{t}_2$ " " " " w wodzie,
" $\underline{b}_1$ " " napełnionego " w powietrzu,
" $\underline{b}_2$ " " " " w wodzie.

W podobny sposób oznacza się c. g. przy 15° C., umiarkowawszy ciepłotę wody na 15° C. Również ciepłota skrzyneczki od wagi musi = 15° C. a cały przyrząd musi co najmniej przez godzinę być umieszczonym w przestrzeni mającej powyższą ciepłotę.

Albo też w piknometrze wewrzącej wodzie:

„najpierwej odważa się próżną flaszeczkę o objętości 50 g., której szyjka jest wązko wyciągniętą i opatrzoną w znak (markę) ~~najpierwej próżną się odważa~~, potem napełnia się ją wygotowaną, przekroploną i do 0° C. w lodzie ostudzoną wodą, albo też wrzącą wodą i pozostawia się ją w tym stanie przez godzinę, napełnia po markę i waży ponownie, ale dopiero wtenczas, gdy przybierze ciepłotę pokojową, tj. taką przy jakiej odważoną była próżna flaszeczka.

Poczem wypróżnia się flaszkę, suszy, napełnia stopionym tłuszczem, zawiesza ją w silnie gotującej się łaźni wodnej i dokładnie po upływie godziny ~~dokładnie~~ dolewa tłuszczu po markę ~~dolewa~~, ostudza do ciepłoty pokojowej i znowu waży.

Wartość obrachuwuje się według formułki:

$$\underline{J} = \frac{\underline{b}_1 - \underline{t}}{\underline{w}_1 - \underline{t}},$$

przyczem $\underline{t}$ = ciężarowi próżnej flaszeczki,

$\underline{b}_1$ = " flaszeczki napełnionej tłuszczem przy 100° C.,

$\underline{w}_1$ = " " " wodą przy 100° lub 0° C.,

i obok niej zaznacza się ciepłotę wody, przy jakiej doświadczenie przeprowadzono np:

0·9028 (98°) albo 0·8701 (0·5°). Ciepłotę zaś oznacza się dokładnie w ten sposób, że podobną drugą flaszeczkę na 50 g. lecz z szeroką szyjką, w której się ciepłomierz umieszcza poddaje się na działanie tych samych wpływów, ~~jakim ulegała~~ na jakie wystawiona była pierwsza flaszeczka".

Co do sposobu oznaczania c.g. tłuszczu przy 100°C. według metody E. König'a por. przy „maśle" str. ~~385~~.

C.g. z pominięciem piknometru można oznaczyć także w ten sposób, że przygotowuje się mięszaninę wyskoku i wody o gęstości mniej więcej tej samej jaką ma olej, do tej mięszaniny wpuszcza się kroplę oleju badanego i obserwuje, czy kropla pływa u powierzchni czy też opada na dno. Przez dolewanie rozcieńczonego wyskoku lub wody doprowadza się ciecz do tej gęstości, że wpuszczona kropla unosi się w pośrodku wysokości rozwodnionego wyskoku. Tak rozcieńczoną ciecz, mającą dokładnie ten sam c.g. co i badany olej przesącza się; po przesączeniu oznacza się jej c.g. w wiadomy już sposób.

Tożsamość rozmajtych olei można także ~~oznaczyć~~ stwierdzić, przez wkraplanie zakwestyonowanych olei do odpowiedniej mięszaniny wody i wyskoku

Przy stałych tłuszczach postępuje się w ten sposób, że tłuszcze badane po stopieniu i przesączeniu wpuszcza się kroplami na rozcieńczony wyskok ~~na~~ 60–80 %) i pozostawia przez parę godzin, aby dokładnie stężały.

Po kilku godzinach wyjmuje się kilka kulek stężałego tłuszczu i przenosi się je wilgotne jeszcze do innego naczynia z rozcieńczonym wyskokiem, który przez do-

dawanie wyskoku albo rozcieńczanie wodą doprowadza się do tej samej gęstości, jaką posiada badany olej.

Według Scharling'a, Dietrich'a i Innych chemików oznaczanie ciężaru gatunkowego ~~jest~~ służy tylko do pojedyńczych wypadków i przeciętnie nie jest pewnym środkiem do rozpoznawania tłuszczów; może ono jednak służyć jako wskazówka, gdy rozchodzi się o stwierdzenie tożsamości dwóch tłuszczów.

W ogólności c.g. stałych kwasów tłuszczowych leży przy 15–18° C. pomiędzy 0·900–0·905, olejów tłustych pomiędzy 0·910–0·915, olejów mineralnych pomiędzy 0·85–0·92, olejów żywicznych pomiędzy 0·96–0·99 (por. niżej, jakoteż oznaczenie c.g. masła, str. ~~385~~).

2. Punkt topliwości i krzepnięcia.

Różnorodne metody są używane do oznaczenia punktu t-o-p-l-i-w-o-ś-c-i stałych tłuszczów, życzyćby więc należało, aby zawarto umowę, którą ciepłotę uważać należy za punkt topliwości, czy ciepłotę poczynającego się topienia, czy też ciepłotę zupełnego stopienia.

Następująca metoda jest najprostsza i najwięcej używana:

Kawałeczek rurki szklannej na 3 mm. szerokiej należy o tyle wyciągnąć, aby w miejscu wyciągniętem miała bardzo wązki otwór i długość wyciągniętego miejsca ~~rurki~~ ~~przestrzeni~~ nie przenosiła 5 ctm. W zwężoną część rurki wpuszcza się 2–3 kropel słuszczu i rozprowadza się je do części zwężonej przez przechylanie rurki (a) i wreszcie pozostawia do zupełnego skrze-

pnięcia. Rurkę w ten sposób przygotowaną złącza się ciepłomierzem za pomocą wąskiego pierścienia kauczukowego w ten sposób, aby tłuszcz znajdował się w równej wysokości co i kulka ciepłomierza. Rurki przymocowuje się do jakiej statywy i zanurza w kubku szklannym wodą napełnionym, którą ogrzewa się bardzo małym płomieniem i stale miesza pręcikiem.

Fig. 134.

Skoro tłuszcz przybierze szkliste wejrzenie odczytuje się ciepłotę poczynającego się topienia i notuje ją jako „początkowy punkt topienia". Spływająca jeszcze mętna kropla przyjmuje położenie i postać na rurce b przedstawioną. Powoli ogrzewa się dalej aż kropla stanie się przeźroczystą i znowu notuje odczytaną ciepłotę jako „końcowy punkt topienia".

W celu oznaczenia punktu krzepnięcia stapia się badany tłuszcz w kubku szklannym i miesza go bez przerwy ciepłomierzem od czasu do czasu i obserwuje ciepłotę.

Spostrzedz przytem można jednostajne obniżanie się słupa rtęci, poczem ~~aż potem~~ przez pewien czas stale w jednej wysokości ~~miejscu~~ się utrzymuje i wreszcie znowu się obniża. Tłuszcz krzepnie podczas stałego utrzymywania się rtęci w jednem miejscu i ciepłota ówczesna jest punktem krzepnięcia. Przy niektórych tłuszczach aż do poczynającego się krzepnięcia rtęć stale opada, potem zaś podnosi się podczas zupełnego krzepnięcia często nawet o parę stopni. W takim razie za punkt krzepnięcia

przyjmuje się tę ciepłotę za maximum, do jakiej podniósł się ciepłomierz.

Przy ~~ciepłych~~ c-i-e-k-ł-y-c-h tłuszczach punkt krzepnięcia oznacza się przez oziębianie poniżej 0° C. a oprócz tego jeszcze punkt topliwości i punkt krzepnienia wydzielonych stałych kwasów tłuszczowych. W tym celu (według O. Bach'a) zmydla się 10 g oleju (wz. tłuszczu) z 5 g. wodnika potasowego w małej ilości wody i wyskoku na łaźni wodnej, mydło po wydaleniu wyskoku rozpuszcza się w wodzie, rozkłada HCl i tak długo ogrzewa, dopóki kwasy tłuszczowe nie stopią się na powierzchni wody w jasny olej.

Kwasy tłuszczowe, ~~jak~~ (przesącza się według sposobu podanego) przy metodzie Hehner'a, ~~przesącza się~~, wodą wymywa i (pewne) części tychże bada się co do punktu topliwości i krzepnięcia albo w rurce odczynnikowej albo w rurce włoskowatej.

3. Polaryzacya tłuszczów.

Spolaryzowane światło ma bardzo ograniczone zastósowanie przy rozróżnianiu olei, ponieważ oleje z małemi wyjątkami zachowują się względem niego obojętnie. Optycznie czynnemi są tylko oleje żywiczne i olej ręcznikowy, które ~~wlane do rurki~~ (w rurce) na 200 mm. długiej ~~umy~~ (w półzacienionym) przyrządzie z tarczowatą skalą skręcają spolaryzowane światło na prawo, a mianowicie oleje żywiczne o +31°, olej ręcznikowy o +9·8°.

4. Badanie spektroskopowe.

Żółtawa lub zielonkowata barwa tłuszczów zależy od barwików, jak np: od zieleni roślinnej (chlorofilu), która dostaje się do tłuszczu podczas wyprasowywania lub wy-

trawiania za pomocą chemicznych cieczy. Te barwiki dają często przy pomocy spektroskopu bardzo charakterystyczne linie, które podług okoliczności służyć mogą do rozróżnienia tłuszczów a szczególniej do rozpoznania tożsamości dwóch olei.

5. Wykładniki załamania niektórych olei.

W. Thörner i Fr. Strohmer wynaleźli wykładniki załamania pojedyńczych olei a to w celu ich rozróżniania. Strohmer posługiwał się w tym celu refraktometrem Abbe'go.

Następujący opis dodawanym bywa do wielkiego refraktometru połączonego z przyrządem rozpraszającym:

„przyrząd wyjmuje się ~~z etui~~ ze skrzyneczki w ten sposób, że chwyta się go za nogę i za słup znajdujący się przy nodze i ustawia tak, aby sektor z lunetą odwrócone, a pryzma podwójna zwróconą była do badacza. Po oddaleniu małych kawałeczków drzewa i korka, które służą do zabezpieczenia przyrządu podczas przewozu, przez przyciśnięcie sprężyny posuwa się ku tyłowi poruszalną część podw. pryzmy, przez co otwartą [illegible] powierzchnia zetknięcia się obu pryzm.

Po oczyszczeniu powierzchni obu pryzm i po ustawieniu poziomo wolnej płaszczyzny stałej pryzmy przez obracanie alhidadą za pomocą pręcika szklannego daje się na środek stałej pryzmy kroplę badanej cieczy i przysuwa ruchomą pryzmę przez przyciśnięcie palcem sprężyny. Po kilku poruszeniach nabywa się odpowiedniej wprawy.

W tenczas dopiero podnosi się sektor wraz z lunetą z położenia poziomego do gó-
ry, tak aby okular zwrócony był skośno do badacza i następnie obraca alhidadę i spro-
wadza do początku podziałki.

Później patrzy się przez lunetę i zwierciadło znajdujące się na nodze przy-
rządu tak ustawia, aby całe pole widzenia było jednakowo jasnem i potem wysuwa
okular, aby podwójny krzyż z nici ostro wystąpił.

Ostatecznie porusza się alhidadę w górę, aż dolna część pola okularu
dostatecznie zaciemniona, poczem prawą ręką obraca się gwint znajdujący się na lune-
cie przy końcu objektywu i to tak długo, dopóki granica pomiędzy częścią jasną
a ciemną nie wystąpi jako prawie b-e-z-b-a-r-w-n-a linia. Przez dalsze obracanie
alhidady ustawia się z granicznej linję dokładnie na obu końcach siebie obejmujących punk-
tach przecięcia się krzyża z nitek.

Potem odczytuje się stan wskazówki alhidady na kołowej skali, jak rów-
nież stan bębenka poruszanego śrubą, przyczem do pierwszego odczytania używa
należy słabej lupy. Wreszcie jeszcze raz ustawia się linję granicznej na krzyż ni-
ciany, przez obracanie śrubki, dopóki ta granica nie wystąpi całkiem bezbarw-
nie i odczytuje ponownie tak sektora jako też i bębenka.

Średnia liczba obrachowana z odczytanego stanu sektora na podział-
ce podaje wprost indeks załamania cieczy dla każdorazowej temperatury przyrządu i
to dla światła płomienia sodowego albo dla linji Fraunhofer'a D. Odstępy podział-

ki odpowiadają trzeciemu miejscu dziesiętnemu; dziesiąte części tych odstępów można jeszcze ocenić a liczba odpowiednia odczytana stać będzie na czwartem miejscu dziesiętnem.

Pośrednia liczba obrachowana z dwukrotnie odczytanego stanu bębenka podaje liczbę g, z której według tablicy przedstawiającej rozproszenia a do przyrządu dodawanej wyprowadzić można rozproszenie barw cieczy dla odstępu barw znajdującego się pomiędzy linjami D i F. Wartość czynnika τ odpowiadająca wartości z wstawia się w rachunek z znakiem ujemnym, skoro tylko z jest większe od 30.

Indeks alhidady jest wtenczas dokładnie nastawiony, gdy czysta woda ~~około~~ przy ~~stało~~ 18°C. z dwukrotnego odczytania podaje $n = 1{\cdot}3330$. Aby nastawienie w razie zepsucia naprawić, popuszcza się obie śrubki, któremi indeks jest do alhidady przymocowany, przesuwa go o tyle, dopóki woda nie wykaże powyżej podanej liczby i nakoniec śrubkami przytwierdza. Jeżeliby zaś miejsca do przesuwania przy indeksie zabrakło, to można poruszyć stałą część podw. ~~przyr~~ pryzmy, jeżeli odkręci się cokolwiek śrubki ~~Można też w takim razie obracać stałą pryzmę przez popuszczenie śrubek, w tym razie jeżeli nie ma miejsca do przesuwania indeksu~~. znajdujące się w płycie służącej za podstawę

Co do stałych tłuszczów potrzeba uwzględnić, że indeks załamania oznaczać potrzeba przy takiej ciepłocie, przy jakiej są jeszcze ciekłemi a mianowicie przy 25–40°C. stósownie do rodzaju tłuszczów (np: 25°C. przy maśle, 30°C. przy szmalcu, 40°C. przy łoju i stearynach itd.) W tym celu stapia się tłuszcz, dokładnie go miesza i jedną kroplę ~~przenosi~~ wpuszcza się na pryzmę a refraktometr przenosi się albo do pokoju o należytej

ciepłocie np. 25° C. i przeprowadza obserwacye w tym pokoju, albo też ustawia się refraktometr w łaźni lub na łaźni powietrznej, pozostawia na tem miejscu przez godzinę i potem obserwuje szybko indeks załamania. Redukuje się go potem na 25° C. Ponieważ przy podwyższonej ciepłocie maleje zdolność załamywania, to wartości oznaczone przy wyższej ciepłocie potrzeba odpowiednio podwyższyć. H. W. Wiley obrachował wynik dla każdego stopnia C. na 0·000176. Jeżeli indeks załamania dla masła znaleziono przy 32·4° C. na 1·4540, to podwyższyć go należy o (32·4 − 25 = 7·4 × 0·000176 =) 0·0013, zatem na 1·4553. Jeżeli woda przy 25° C. zamiast normalnej cyfry 1·3330 wykazała tylko 1·3300, to dodaje się 0·0030, a indeks załamania przy 25° C. wynosi zatem 1·4583.

Fr. Strohmer odnośnie do tego podał następujące liczby:

Gatunek oleju lub tłuszczu.	Uwagi.	a. Indeks załamania przy 16° N_D 16° C.	b. Indeks załamania przy 14° N_D 14° C.	c. Indeks załamania przy 15°, pośrednio pomiędzy a i b N_D 15° C.	d. Różnica indeks. załam. tłuszczu przy 15° C. a indeks załam. wody przy 15° C. $N_D^F - N_D^F$
oliwa	najczyściejsza z Tryestu	1·4700	1·4696	1·4698	0·1368
"	dalmatyńska	1·4701	1·4704	1·4703	0·1373
olej sezamowy	świeży	1·4748	1·4748	1·4747	0·1418
"	francuski 9 letni	1·4755	1·4768	1·4762	
olej bawełniany	amerykański, najlepszy	1·4743	1·4761	1·4752	0·1422
"	marka Marginis	1·4729	1·4734	1·4732	0·1402
"	tryesteński, 7 letni	1·4735	1·4751	1·4743	0·1413
olej rzepiany	odkwaszony	1·4718	1·4721	1·4720	0·1390
"	trzyletni	1·4733	1·4731	1·4732	0·1402
olej rzepakowy	czyszczony siedmioletni	1·4727	1·4723	1·4726	0·1396
"	świeżo prasowany z siewu zim.	1·4747	1·4767	1·4757	0·1427
olej rącznikowy	na zimno prasowany	1·4786	1·4803	1·4795	0·1465
"	„ciepło "	1·4809	1·4796	1·4803	0·1473
olej lniany	„zimno "	1·4834	1·4836	1·4835	0·1505
olej makowy	" "	1·4779	1·4787	1·4783	0·1453
orygin. tran wątrobiany Möller'a	" "	1·4841	1·4862	1·4852	0·1522
tran wątrobiany	jasny	1·4791	1·4809	1·4800	0·1470
tran rybi	—	—	1·4790	1·4790	0·1460
woda.	—	1·3330	1·3330	1·3330	—

Podług H. W. Wiley'a woda ma przy 25°C. indeks załamania = 1·3300, szmalec przy tej samej ciepłocie 1·4620, olej bawełniany 1·4674, stearyna z oleju 1·4582, stearyna ze szmalcu 1·4594.

Oleje wysychające (makowy, lniany) i tran mają znacznie wyższą zdolność załamywania od olei niewysychających; tylko olej rącznikowy ma wykładnik załamania zbliżający się do wykładników wysychających olei. Z pomiędzy olei niewysychających oliwa posiada najniższy wykładnik załamania. Zdaje się, że on jest zależnym od starości ~~oliwy~~ i od sposobu otrzymywania oliwy.

Wykładnik załamania może zatem podług okoliczności służyć za wskazówkę do rozróżniania olei.

6. Włoskowatość olei.

Oznaczenie włoskowatości odnosi się po większej części do tłuszczów używanych na smary. Stosunkowa liczba, która podaje wiele razy więcej czasu potrzebuje pewna ciecz nim przez pewien otwór wypłynie, niż równa ilość wody, nazywa się „stopniami włoskowatości" albo „gatunkową włoskowatością".

Do oznaczania włoskowatości używa się przyrządów bardzo rozmaitej konstrukcyi; przyrządy te mają lejkowate dno przechodzące potem w rurę szeroką na 3 mm. ~~średnicy~~, która ~~jest~~ wewnątrz musi być gładką bez wszelkich wyniosłości i skaz.

Fig. ~~136~~ 135.

Przyrząd zbudowany przez Engler'a, przedstawiony na fig. 135 jest z pomiędzy

wszystkich przyrządów najodpowiedniejszym do oznaczania włoskowatości.

Przyrząd Engler'a składa się z naczynia A i nakrywki A', wymiary ich są zaś podane na rycinie. Stożkowate dno zakończone jest mosiężną rurą na 3 mm. szeroką a na 20 mm. długą (a). Pręt b służy do odtykania i zatykania rurki a.

W odstępie 24 mm. ponad lejkowatem dnem są umieszczone 4 sztyfty c i służą za miarę ~~dla oleju~~; przestrzeń od dna aż po sztyfty zawiera 240 cc.

W otworze przykrywki umieszcza się ciepłomierz, który zanurza się w badanym oleju.

Cały przyrząd otoczony jest jeszcze płaszczem B, który napełnia się zazwyczaj wodą ~~lub~~, parafinowym olejem zaś podczas ~~przy~~ oznaczania włoskowatości przy wyższej ciepłocie.

Przyrząd spoczywa na trójnogu. Do przyrządu należy jeszcze kolba mająca marki na 200 i 240 cc., którą przy doświadczeniu ustawia się w ten sposób pod rurą, ~~którą olej wypływa~~, aby wypływający olej nie ślizgał się po ścianach szyjki.

Doświadczenia przeprowadza się zawsze przy 20° C., chyba że rozchodzi się o porównywanie olei przy wyższej ciepłocie.

W celu wypróbowania przyrządu tj. w celu oznaczenia czasu w jakim wypływa z przyrządu dokładnie odmierzona ilość wody, nalewa się do wewnętrznego naczynia 240 cc. wody o ciepłocie 20° C. a naczynie zewnętrzne napełnia się wodą o tej samej ciepłocie i wysuwa do góry pręt b i oznacza czas w jakim wypłynie ~~potrzebny do napeł-~~

~~niania kolby~~ 200 cc wody. Jeżeli po kilku próbach znaleziono, że kolba napełnia się w 9 sekundach, to liczba ta oznacza się jednostką dla wody czyli 1°. Włoskowatość tłuszczu oznacza się w ten sam sposób tj. do przyrządu zupełnie suchego nalewa się 240 cc. badanego oleju o ciepłocie 20° C. i oznacza czas potrzebny do wylania się do kolby 200 cc. Stopnie włoskowatości oznacza się przez podzielenie przez 9 ilości sekund znalezionej przy wylewaniu się oleju. Jeżeli różnica pomiędzy sekundami potrzebnemi do wypłynięcia ma się do siebie jak 9" : 150", to włoskowatość oleju = 16·6°.

Ściśle trzeba przestrzegać, aby przyrząd podczas doświadczenia był zupełnie suchy i ciecz miała dokładnie + 20° C.; doświadczenie uskutecznia się też w przestrzeni mającej mniej więcej ciepłotę 20° C.

Najniższą granicą dla olei podatnych na smary ~~są~~ jest (według Engler'a) 2·6° włoskowatości.

W celu porównania wartości smarów należy oznaczyć stopień włoskowatości przy wyższej ciepłocie, ponieważ włoskowatość pojedyńczych olei obniża się podczas ogrzewania w bardzo różny sposób.

II. Chemiczne sposoby badania.

Ponieważ do naturalnych olei domięszane są często obce ciała, jak woda, tkanka roślinna, cząstki zwierząt i ciała nieorganiczne, więc nieraz zachodzi potrzeba osobno je oznaczać.

1. Woda.

Ilość wody oznacza się przez 6-8 godzinne suszenie 5 g Kauczuku w odpowiedniej płaszce przy 105° C. aż do stałego ciężaru.

2. Zanieczyszczające oleje i Kauczuk.

Kauczuk, skopiony w razie potrzeby, należy zmieszać z eterem i przesączyć przez poprzednio wysuszony i odważony sączek o znanej ilości popiołu.

Po dokładnem wymyciu eterem, którego ostatnie krople nie powinny pozostawiać tłustych plam na papierze, sączek wysusza się kilkakrotny i odważa a zawartość oznacza się jako składniki roślinne i ciała mineralne. Po spopieleniu osadu otrzymuje się ilość ciał mineralnych. Różnica pomiędzy ciężarem ciał mineralnych a pozostałością w eterze nierozpuszczalną wskazuje ilość k-a-u-c-z-u-k-o-w-y-c-h.

Sole utworzone przez połączenie się metali z kwasami Kauczukowemi jak oleinian ołowiany itp. są w eterze rozpuszczalne i w ten sposób nie byłyby wyśledzone.

Najpewniej jest zatem oznaczać ilość c-i-a-ł m-i-n-e-r-a-ł-n-y-c-h przez spopielenie osobnej próbki w tygielku porcelanowym. Pozostałość spopielona rozpuszcza się w danym razie w kwasie azotowym i otrzymany roztwór służy może do oznaczenia ołowiu, miedzi (dodawanej często w celu nabarwienia na zielono), wapna i alkaliów. Wapno dodawane niekiedy do składu Kauczuków można najpewniej wykryć, przez rozpuszczenie Kauczuku w chloroformie i przez zbadanie pozostałości na wapno.

3. Rozróżnienie pojedyńczych tłuszczów i olei.

Do rozróżnienia i rozpoznania pojedyńczych olei i tłuszczów posłużyć mogą następujące metody, częściowo już przy „maśle" podane:

a) Oznaczenie zawartych w wodzie nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych — liczba Hehner'a (str. ~~386~~);

b) Oznaczenie lotnych kwasów tłuszczowych, obrachowanych na 5 g. tłuszczu i wyrażonych przez liczbę c.c. 1/10 norm. ługu — liczba Reichert'a i Meissl'a (str. ~~387~~).

c) Oznaczenie ilości wodnika potasowego potrzebnej do zmydlenia 1 g. tłuszczu — liczba Köttstorffer'a (str. ~~391~~).

d) Oznaczenie ilości jodu, jaką tłuszcz przyjmuje — jodowa liczba Hübl'a.

e) Oznaczenie ilości ciekłych i stałych kwasów tłuszczowych zawartej w nierozpuszczalnych kwasach tłuszczowych.

f) Oznaczenie liczby acetylowej.

g) Oznaczenie glycerynny.

h) Oznaczenie wolnych kwasów tłuszczowych i tłuszczu obojętnego.

W celu oznaczenia tłuszczów potrzeba zawsze oddalić przez ogrzewanie

i odsączenie wszelkie ciała obce, niebędące tłuszczami, przesącz ~~zmięszać~~ dokładnie wymięszać a rozczyny tłuszczów stałych mięszać bez przerwy podczas krzepnięcia, ponieważ inaczej nastąpić może nieregularne wydzielanie się tych trójglycerydów, które krzepną w różnej ciepłocie.

Oprócz podanych już metod należy przytoczyć jeszcze następujące:

4. Oznaczenie liczby jodowej według Hübl'a.

Oznaczenie ilości jodu, jaką są w stanie tłuszcze przyjąć, nadaje się tak w celu rozpoznania tłuszczów, jakoteż udowodnienia domieszki obcych tłuszczów, na tej podstawie, że rozmajte tłuszcze bardzo rozmajcie się zachowują, absorbują jod w stopniu bardzo rozmajtym i tak np: kwasy tłuszczowe z szeregu kwasu octowego (stearynowy i palmitynowy) zupełnie jodu nie przyjmują, kwasy tłuszczowe z szeregu kwasu akrylowego (oleinowy, erukowy) mogą zaabsorbować 2 atomy jodu, 4 atomy zaś absorbują kwasy z szeregu kwasu tetrolowego (kwas lniany).

Do oznaczenia cyfry jodowej podług Hübl'a potrzebne są następujące rozczyny:

1. wyskokowy rozczyn chlorku rtęciowego z jodem. 25 g. jodu rozpuszcza się w 500 cc. 95% wyskoku i mięsza z rozczynem 30 g chlorku rtęciowego w 500 cc. wyskoku 95%. (Razem zmięszane ciecze używać można dopiero po 12 godzinach.)

2. rozczyn tiosiarkanu sodowego. 24 g. kryst. tiosiarkanu sodowego rozpuszcza się w wodzie do objętości 1 l. ~~Miareczkę~~ Miano tego rozczynu ustanawia się z 0·2–0·4 g. czystego, świeżo przestalonego jodu.

3. chloroform (do rozpuszczania tłuszczów).

4. rozczyn jodku potasowego 1:10.

5. rozczyn skrobi (przez rozklajstrowanie 1 g. skrobi w 100 cc. wody).

W celu sprowadzenia miana rozczynu chlorku rtęciowego z jodem na rozczyn tiosiarkanu sodowego, którego zawartość wz. ~~działalność~~ wartość oznaczoną już jest zapomocą jodu, odmierza się do flaszki z korkiem szklannym 10 cc. chloroformu i 10 cc. rozczynu jodochlorku rtęciowego, odstawia na 2-3 godzin, przez ten czas często kłóci i potem dodaje 10 cc. rozczynu jodku potasowego i rozcieńcza wodą do 150 cc.

Teraz z burety podzielonej na 1/10 cc. wśród częstego wstrząsania dolewa się tak długo rozczynu tiosiarkanu sodowego, dopóki ciecz okazuje zabarwienie żółte; poczem dodaje się 1 cc. rozczynu skrobi i miareczkuje dalej, dopóki niebieska barwa nie zniknie i nie odbarwi się na dnie znajdujący się chloroform.

Ze spotrzebowanej przytem ilości rozczynu tiosiarkanu sodowego, sprowadzonego na czysty jod obrachowuje się ilość czynnego jodu zawartą w 10 cc. rozczynu jodochlorku rtęciowego.

W celu przeprowadzenia doświadczenia odważa się do flaszki (z zatyczką szklanną) na 200 cc. 0·2-0·3 g. oleju wysychającego, albo 0·3-0·4 g. oleju niewysychającego, albo 0·8-1·0 g. stałego tłuszczu; tłuszcz rozpuszcza się w 10 cc. chloroformu i dolewa 20 cc. powyższego miareczkowanego rozczynu jodochlorku rtęciowego. Flaszkę odstawia się na dwie godziny i przez ten czas zawartość jej często kłóci.

Jeżeliby się ciecz w kółkiem czasie odbarwiła, dodaje się jeszcze 5–10 cc. roztworu jodowego.

Jeżeli po upływie dwóch godzin ciecz jest jeszcze wyraźnie brunatno zabarwiona, przystępuje się do oznaczenia niepotrzebnego jodu.

W tym celu dodaje 10 cc. roztworu jodku potasowego, rozcieńcza wodą do 150 cc. i wśród kręcenia dolewa kilka roztworu tiosiarczanu sodowego, aż ciecz obesnuje się jeszcze słabo żółto zabarwiona. Po dodaniu 1 g. kleiku skrobiowego miareczkuje się dalej aż do zaniknięcia barwy jodowej i do odbarwienia się chloroformu znajdującego się na dnie płaszki. Odmiareczkowana ilość jodu odejmuje się od ilości jodu dodanej w 20 cc. cieczy. ~~Różnica~~ Ilość jodu jaka z różnicy wypada połączona jest z Kwasem.

Zaabsorbowana ilość jodu przeracha się w odsetkach co do użytego Kwasu i liczbę tę nazywa się liczbą jodową.

Ponieważ roztwór jodochlorku rtęciowego nie jest trwałym, ~~miareczkowe~~ miano jego potrzeba zatem oznaczać przed każdem doświadczeniem.

Mayrhofer i Domski oznaczają liczbę jodową kwasu dla w-o-l-n-y-c-h k-w-a-s-ó-w t-ł-u-s-z-c-z-o-w-y-c-h. W celu otrzymania wolnych kwasów tłuszczowych postępuje się według metody Hehner'a, str. ~~330~~, albo też jeżeli wypada ~~otrzymać je w większych ilościach~~ wyciąć niskie ich ilości, to miesza się 50 g. Kwasu z 40 cc. Ługu potasowego c. g. 1·4 i 40 cc. wysokiu, dolewa 1 l. wody, ogrzewa na łaźni wodnej w celu wypędzenia wysokiu, mydło rozkłada kwasem siarkowym i tak długo gotuje aż na powierzchni cieczy wystąpią jasno skropione kwasy

tłuszczowe. Wydzielone kwasy albo się odsącza i wymywa gorącą wodą, albo też wyjmuje w kawałkach po skrzepnięciu, i gotuje z wodą dwa razy w celu oddzielenia kwasu siarkowego, potem ostudza, suszy, miesza i odważa odpowiednią ilość do oznaczenia liczby jodowej.

Tabela, str. , zawiera przegląd tłuszczów wraz z rezultatami badania za pomocą różnych metod.

5. Oznaczenie ilości ciekłych i stałych kwasów tłuszczowych w nierozpuszczalnych kwasach tłuszczowych.

Oznaczenie to przeprowadzić można najlepiej według metod Kreusel'a lub Pröser'go: 2-3 g. oleju wz. tłuszczu odważa się do kolbki na 100-150 cc. i zmydla na łaźni wodnej z 2-3 g. wodnika potasowego i 10 cc. 90% wyskoku. Po zmydleniu dodaje się małą ilość wody i kilka kropel roztworu fenolftaleiny, zobojętnia dokładnie kwasem octowym, wypędza wyskok na łaźni wodnej, pozostałość rozpuszcza w 80 cc. gorącej wody i strąca octem ołowiowym. Mydła ołowiowe przy wolnem poruszaniu kolbki oblepiają się po ścianach tejże; pozostałą ciecz przesącza się po oziębieniu przez mały sączek i wymywa go kilka razy gorącą wodą; treść zaś kolbki stapia się na łaźni wodnej, oziębia, zlewa nagromadzoną wodę na sączek i ~~przy miernem cieple wysusza~~ kolbkę wraz z zawartością i z sączkiem wysusza przy miernej ciepłocie.

Po wysuszeniu dolewa się eteru do kolbki, przesącza rozpuszczone mydło ołowiowe, utworzone z ciekłych kwasów tłuszczowych, przez poprzednio używany i wysuszony sączek do odważonej szalki porcelanowej, przyczem sączek starannie się na-

krywa, pozostałość i sączek wymywa się dokładnie eterem, szalkę odstawia się na pewien czas, aby się eter zulotnił, poczem suszy się pozostałość najpierwej na łaźni wodnej, potem nad kwasem siarkowym i wreszcie odważa.

Odważoną pozostałość spala się ostrożnie, popiół składający się z tlenku ołowiowego i ołowiu zwilża się kilka razy kwasem azotowym, suszy na łaźni wodnej, miernie wyżarza i nakoniec waży, po przekonaniu się, że cała ilość ołowiu przemieniona została w tlenek tj. że popiół po kilkokrotnem nawilżeniu i miernem wyżarzeniu nie przybiera już więcej na wadze. Jeżeli teraz odejmiemy ostatni ciężar (ołowiu) od pierwszego (mydeł ołowiowych), to otrzymamy ilość b-e-z-w-o-d-n-i-k-ó-w c-i-e-k-ł-y-c-h kwasów tłuszczowych; chcąc zaś znaleść ilość naturalnych kwasów tłuszczowych, potrzeba do znalezionej ilości tlenku ołowiowego dodać równoważnikową ilość wody, tj. ciężar tlenku ołowiowego pomnożyć przez $\frac{18}{223} = 0{\cdot}0807$ i wypadkową dodać do ilości bezwodników kwasów tłuszczowych. Otrzymana ilość przedstawia „ciekłe kwasy tłuszczowe".

Sączek i zawartość sączka pozostawia się na powietrzu aż do wyparowania eteru i mydła ołowiowe utworzone ze stałych kwasów tłuszczowych oddziela się bez straty od sączka, wrzuca do kolbki, rozkłada przez gotowanie z HCl, poczem ciecz wykłóca się dwa razy z eterem. Oba wyciągi eteryczne, w razie potrzeby przesączone pozostawia się do wyparowania eteru, pozostałość dokładnie suszy na łaźni wodnej i odważa jako „stałe kwasy tłuszczowe".

6. Liczba acetylowa.

Ileno-kwasy tłuszczowe mają ~~tę~~ własność przybierania do swego składu grupę acetylu pod wpływem bezwodnika kwasu octowego, podczas gdy wszystkie inne kwasy nie wchodzą z ~~nim~~ niemi w żadne połączenie. Przezto nabierają jeszcze kwasy tłuszczowe zdolności, że po ułożeniu się rodnia acetylu, łączą się z większemi ilościami potasu od tych ilości jakie zobojętniają w stanie wolnym.

Różnica pomiędzy liczbą zmydlenia wolnych kwasów tłuszczowych a liczbą naacetylowanych kwasów tłuszczowych wyrażona w mgrm. odnośnie od 1 g. kwasu tłuszczowego zowie się l-i-c-z-b-ą a-c-e-t-y-l-o-w-ą

W celu przeprowadzenia tego doświadczenia (według Benedikt'a i Utrer'a) 20-50 g z tłuszczu wydzielonych, stałych nielotnych kwasów tłuszczowych gotuje się przez 2 godziny z równą ilością bezwodnika kwasu octowego, w kolbce połączonej z chłodnicą prostopadle na niej ustawioną, poczem miesza się w wysokim kubku szklannym z 500 cc. gorącej wody i przez pewien czas gotuje, przyczem przez ciecz przeprowadza się wolny strumień kwasu węglowego za pomocą rurki włoskowatej aż do dna sięgającej, a to w celu zapobieżenia wzbijania się cieczy podczas gotowania.

Wodę ściąga się lewarkiem, pozostałość wygotowuje się jeszcze 3 razy z równą ilością wody albo też tak długo, dopóki woda nie będzie czerwienić lakmusowego papieru. Nakoniec z acetylem połączony kwas przesącza się w suszarni przez suchy sączek i zdolność zmydlenia się oznacza w nim za pomocą 1/2 norm. ługu potasowego. W tym celu rozpuszcza się 1-2 g na-

acetylowanego kwasu w obojętnym wyskoku, dodaje fenolftaleiny i miareczkuje ½ norm. ługiem sodowym. — W osobnej próbce wydzielonych kwasów tłuszczowych (nie poddawanych działaniu bezw. kwasu octowego) oznacza się liczbę zmydlenia, przez wymiareczkowanie ich w rozczynie wyskokowym za pomocą ½ norm. ługu sodowego. Różnica pomiędzy znalezionemi ilościami wyrażona w mgm. na 1 g. kwasu tłuszczowego podaje liczbę acetylową.

Liczba acetylowa = 0, jeżeli próbka nie zawiera tleno-kwasów; u olejku rącznikowego obfitującego w tleno-kwasy = 153·4 mgm.

7. Oznaczenie ilości glyceryny.

Oznaczenie glyceryny w pewnym tłuszczu przez zmydlenie jego i wyługowanie eterem i wyskokiem ma pewne ujemne strony, ponieważ nie nieznaczne ilości glyceryny uchodzą przy wyparowywaniu, jakoteż z drugiej strony do cieczy wyciągowej przechodzą ~~dostają~~ także i kwasy tłuszczowe.

α) Własności glyceryny, że w alkalicznym rozczynie utlenioną zostaje od nadmanganezianu potasowego na kwas szczawiowy, kwas węglowy i wodę według zrównania: ~~(„sześć O)~~

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$$

użyli Benedikt i Zsigmondy do ilościowego oznaczenia glyceryny przez oznaczenie kwasu szczawiowego:

5 g. tłuszczu zmydla się wodnikiem potasowym i zupełnie czystym alkoholem

metylowym, podparuwuje ~~się~~ alkohol i pozostałość rozpuszcza ~~się~~ w wodzie, dodaje kwasu solnego, wskutek czego ~~przez co~~ podczas ogrzewania ~~zbiera się~~ kwasy tłuszczowe zbierają się na powierzchni. Ciecz odsącza się do obszernej kolbki, dobrze wymywa, zobojętnia w przybliżeniu ługiem sodowym i dodaje jeszcze 10 g. topionego wodnika potasowego. Ciecz silnie alkaliczną oziębia się i dodaje tyle sproszkowanego nadmanganezianu potasowego, że ciecz nie na zielono, lecz już na niebiesko albo prawie czarno jest zabarwioną. Do cieczy ogrzanej do wrzenia (przyczem wydziela się nadtlenek manganezu barwiący ciecz na czerwono) dodaje się tyle ~~kwasu~~ wodnego kwasu siarkawego, jak wiele potrzeba do zupełnego odbarwienia się cieczy. Wydzielony osad odsącza się i dokładnie wymywa wodą. Przesącz zaprawia się potem kwasym octowym, tak aby silnie kwaśno oddziaływał, ogrzewa do wrzenia i strąca w nim chlorkiem wapniowym kwas szczawiowy jako szczawian wapniowy.

Ponieważ szczawian wapniowy zawiera jeszcze kwas krzemowy i niekiedy także i gips, to po wyżarzeniu nie można go jeszcze uważać za czysty tlenek wapniowy. Rzeczywistą ilość wapna oznacza się alkalimetrycznie, przez rozpuszczenie zawartości tygielka (Ca O) w ½ norm. HCl i odmiareczkowanie nadmiaru HCl za pomocą ½ norm. KOH

1 cz. Ca O = 1·77 cz. glyceryny, albo 1 cz. Na_2O = 1·484 cz. glyceryny,

albo 1 cz. HCl = 1·314 cz. glyceryny

Przy tym sposobie prócz glyceryny utlenionemi zostają także wszystkie rozpuszczalne kwasy tłuszczowe znajdujące się w tłuszczu. ~~Jednak te~~ Te kwasy tłuszczowe jednak ~~przy~~ podczas utleniania nadmanganezianem potasowym nie tworzą kwasu szczawiowego

ani też innych kwasów, któreby (strącałyby) wapno ~~strącało~~ w rozczynie zawierającym wolny kwas octowy tak że ich obecność nie wpływa bynajmniej na oznaczenie glyceryny.

β) Oznaczenie glyceryny w tłuszczach za pomocą miareczkowania według O. Hehner'a:

Ta metoda polega na rozkładaniu glyceryny za pomocą dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego na CO_2 i H_2O i na oznaczeniu zredukowanego dwuchromianu.

1. cz. glyceryny wymaga do zupełnego rozkładu 7·486 cz. $K_2Cr_2O_7$.

Do tego potrzebne są następujące rozczyny:

1. 80 g kryst. dwuchromianu potasowego i 150 cc. zgęsz. kwasu siarkowego rozpuszcza się do obj. 1 l. (~~miareczkę~~ miano sprowadza się na metaliczne żelazo).

~~2. Rozczyn dwuchromianu dziesięć razy słabszy od N. 1~~

2. Rozczyn siarkanu żelazowo-amonowego: 120 g soli do objętości 1 l. (albo lepiej 119 g = okrągło 17 g. metalicz. żelaza).

3. Rozczyn dwuchromianu dziesięć razy słabszy od N. 1.

Rozczyn żelazowy sprowadza się dokładnie do rozczynu chromowego, i obrachowuje wartość dwuchromianu odpowiednio do glyceryny, przez podzielenie ilości zredukowanego dwuchromianu $K_2Cr_2O_7$ przez liczbę 7·486.

W celu oznaczenia glyceryny w tłuszczach zmydla się 3 g tłuszczu wyskokowym rozczynem wodnika potasowego, rozcieńcza natychmiast do 200 cc, rozkłada utwo

rzone mydło roze. kwasem siarkowym i w wiadomy sposób oznacza nierozpuszczalne kwasy tłuszczowe. Przesącz wraz z wodą do opłukiwania użytą wynoszący około 500 cc. ~~rozczynu dwuchromianu potasowego~~ podparowywa się szybko w lekko przykrytym kubku szklannym aż do połowy, poczem dodaje 25 cc. kwasu siarkowego, poprzednio cokolwiek rozcieńczonego i dolewa 50 cc. rozczynu dwuchromianu potasowego. Mięszaninę ogrzewa się aż do punktu wrzenia przez dwie godziny, miareczkuje nadmiar $K_2Cr_2O_7$ nadmiarem rozczynu żelazowego, nadmiar zaś rozczynu żelazowego 1/10 rozczynem dwuchromianu używając przytem żelasinku potasowego jako ukaziciela.

Z użytej ilości dwuchromianu obrachuwuje się glycerynę, jak już wyżej wspomniano, przez podzielenie ilości $K_2Cr_2O_7$ przez 7·486.

Rozpuszczalne kwasy tłuszczowe jak kwas masłowy i wyższe kwasy tłuszczowe nie działają zupełnie na dwuchromian potasowy.

Ilość glyceryny w niektórych olejach obrachowana przez

	Benedikt'a	Hehner'a
wynosi w oliwie	10·15 – 10·38	10·26
" w oleju lnianym	9·45 – 9·97	10·24
" w oleju koksowym	13·3 – 14·5	—
" w łoju	9·94 – 10·21	—
" w maśle krowiem	11·59	11·96 – 12·40
" w wosku pszczelnym	0·0	—

„ w tranie — 9·87.

8. Oznaczenie wolnych kwasów tłuszczowych i obojętnego tłuszczu.

3-5 g. tłuszczu rozpuszcza się w 25-30 cc. mięszaniny eteru i wyskoku, zawierającej małą ilość fenolftaleiny i miareczkuje się 1/10 norm. ługiem potasowym.

...rowe	Liczba Hehner'a (ilość nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych)	Liczba Reichert'a (Meissl'a) (lotne kwasy tłuszczowe przy 5 gr.)	Liczba zmydlenia Köttstorfer'a (mg. KOH na 1 grm. tłuszczu)	Liczba jodowa Hübl'a	
Punkt krzepnięcia C°	%	c.c.		do tłuszczu	do kwasów tłuszczowych
		1/10 norm. ługu potażowego			
13·3	—	0·2 – 0·9	189 – 195	158·0	155·2 – 156
16·5	95·38	0·2	192·8 – 194·6	134 – 136	—
15·0	—	—	193·1	143	122·2 – 125·2
16·0	—	—	196	143	—
17·0	—	—	—	—	—
22·0	95·43	0·6	191·8 – (196)	98·5 · 84·0	86·1
5·0	96·2	—	195·4	98·4	—
0·0	—	—	192·9	100	—
12·2	95·1	0·5 – 0·8	178·7	100·4 – 102·8	96·3 – 99
22·3	95·86	0·1 – 0·7	190	106	108·9 – 111·4
23·8	95·86	0·4	191·3 – (196·6)	103	95·5 – 96·9
35·5	95·75	0·5	191 – 196	106 – 110	111·0 – 111·4
3·0	—	—	181 – 181·5	84·4	86·6 – 88·3
—	—	0·1 – 0·3	171 – 189	127 – 129	—
—	—	—	—	120	—
—	—	—	178	127	—
42·5	95·6	0·32 – 1·0	202	51·5 – 52·4	—
—	—	3·5 – 4·3	244·6	13·4 – 13·6	3·6 – 4·7
19·0	—	5·6 – 7·4	257·3 – 268·4	8·9 – 9·4	8·4 – 8·8
51·0	94·6	—	—	51·0	—
40·0	—	—	—	31·0	—
54·8	—	—	191·9	—	—
—	—	—	222·4	4·2	—
35·8	87·5	21·0 – 32·0	220·5 – 232·0	26·0 – 35·1	—
43·5 – 45·0	—	0·5	196·5	40·0 – 44·0	—
—	—	—	—	—	—
34·0	96·15	0·3 – 0·6	194·6 – 195·8	57·1 – 60·0	—
28·0	—	—	190·9	68·0	57·4
—	—	—	169·8	36	—
—	—	—	93·1	—	—
—	—	—	99 – 104·0	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	108·1	—	—

	C.g. przy 15° C.	Naturalny tłuszcz		Kwasy t
		Punkt topliwości C°	Punkt krzepnięcia C°	Punkt topliwości C°
		—	—	—
I. Oleje wysychające:				
olej lniany	0·930 – 0·935	— 16	— 20	11 – 17
olej makowy	0·924 – 0·937	—	— 18	20–5
olej konopny . . .	0·925 – 0·931	—	— 27·5	19·0
olej orzechowy . . .	0·925 – 0·926	—	— 27·5	20·0
olej słonecznikowy . .	0·924 – 0·926	—	— 16	23·0
II. Oleje niewysychające:				
oliwa	0·909 – 0·917 x)	—	— 6	24·0
olej migdałowy	0·917 – 0·920	—	— 25	14·0
olej morelowy	0·915 – 0·919	—	— 14	4·5
olej rzepakowy	0·9112 – 0·9175	—	— 2·0 – 10	18 – 22
olej sezamowy	0·923 – 0·924	—	— 5	26
olej orzechowy	0·916 – 0·920	—	— 3	24·4
olej bawełniany	0·922 – 0·930	—	— 1	38·2
olej rzeżnikowy	0·960 – 0·964	—	— 7	13
III. Tłuszcze				
tran wątrobowy	0·923 – 0·930	—	0	51·52
tran japoński	0·908	—	—	50 – 51
tran z foki	0·925	—	—	54·5
IV. Stałe tłuszcze roślinne.				
olej palmowy	0·945	37 – 42·5	—	47·7
olej z ziarn palmowych	0·952	25 – 26	20·5	—
olej kokosowy	0·925	24·0	22 – 23	24·6
olej kakaowy	0·945 – 0·952	33·5	23	48 – 49
olej muszkatołowy	0·990 – 0·995	45 – 51	41·8	42·5
Tłuszcz malabarski	0·915	30·5	30·5	56·6
wosk japoński	0·975 – 0·980	50·4	40·5	—
V. Stałe tłuszcze zwierzęce				
masło krowie xx)	0·936 – 0·940	31 – 31·5	19 – 20	38·0
Tłuszcz wołowy	0·952 – 0·953	42·5 – 43	37·0	45·0
Tłuszcz baranii	0·937 – 0·960	46·5 – 47·4	32 – 36	45 – 46
szmalec wieprzowy	0·931 – 0·932	26 – 31	26	35·0
Tłuszcz z kości	0·914 – 0·916.	21 – 22	15	30·0
Tłuszcz z tłuszczu wełny . . .	0·973	42·1	40	—
VI. Woski.				—
Karnauba	0·959 – 0·999	84·1	80 – 81	—
pszczelny żółty	0·965 – 0·975	62·0	—	—
pszczelny biały	0·973	63 – 64	—	—
ceberot	0·960	43·5 – 44·1	44·0	—

x) C.g. gorszych gatunków = 0·920 – 0·925

xx) C.g. powyżej 100° C. = 0·865 – 0·868.

Kwas zawarty w mieszaninie wyshoku i eteru miareczkuje się albo sam dla siebie (w pewnej równej objętości) albo też można go zobojętnić przed rozpuszczeniem tłuszczu wz. oleju.

Ilość wolnych kwasów tłuszczowych obrachowuje się albo na stopnie (według Köttstorffer'a) wyrażające ilość zużytych cc. norm. ługu potazowego, albo jako „wolny kwas oleinowy" (według E. Salkowsky'ego).

1 cc norm. alkali = 0·282 g kwasu oleinowego albo 0·088 g kwasu masłowego, albo 1 cz. sody (Na_2O) = 9·099 cz. kwasu oleinowego = 2·830 cz. kwasu masłowego na wagę.

Ilość wolnych kwasów w olejach jadalnych (obwachowana jako kwas oleinowy) wynosi nie mniej niż 0·47 % i nie więcej nad 5·75 %. H. Nördlinger znalazł przeciętnie dla:

jadaln. oleju rzepakowego	1·19 %,
" " makowego	1·92 %,
" " orzechowego	1·94 %,
" " sezamowego	1·99 %,
oliwy	1·69 %.

Jeżeli olej zawiera jeszcze w o l n e k w a s y m i n e r a l n e, pochodzące z jego oczyszczania, to oznaczyć je można z tłuszczu olej a wodą i miareczkując warstwę wodną po oddzieleniu jej od oleju.

W celu oznaczenia o b o j ę t n e g o t ł u s z c z u zobojętnia się w sposób powyżej podany wolne kwasy tłuszczowe przez odmiareczkowanie 1-2 g tłuszczu w ety-

skoku rozpuszczonego, rozcieńcza równą objętością wody i wytrząsa 2 razy z eterem naftowym. Po odtrąceniu eteru naftowego pozostała warstwa odważa się jako tłuszcz obojętny.

Tabela na str. podaje wyniki ważniejszych rozbiorów dokonanych podług powyższych metod.

III. Zachowanie się tłuszczów względem niektórych odczynników.

1. Odróżnienie olei wysychających od olei niewysychających.

a) P-r-ó-b-a e-l-a-i-d-i-n-o-w-a.

Oleje niewysychające odróżniają się swoim składem od olei wysychających wydzielonych przez to, że zawierają bardzo wiele oleiny, podczas gdy oleje wysychające zawierają nad przeważnie kwas linowy i z nim spowinowacone kwasy.

Jak jak kwas oleinowy ma tę własność, że przeprowadzonym zostaje od kwasu arachinowego w izomeryczny kwas elaidinowy, tak znów jego trójglicerydy, olein, zamienionym zostaje w stałą odmianę, w elaidinę. Trójglicerydy zawarte w olejach wysychających zupełnie nie tworzą stałych potrzeczeń.

Postępując według metody używanej w paryskiem laboratoryum należy 10 gbiem oleju kłaść przez trzy minuty z 5 g kwasu azotowego o 40-42° Bé. i z 1 g rtęci, dopóki się rtęć nie rozpuści. Mieszaninę ogrzewa się na 96 minut, po upływie tego czasu kłóci się ją jeszcze raz i potem pozostawia w spokoju.

Czyste oleje zachowywały się w następujący sposób:

oliwa skrzepła po upływie 1 godziny — minut;
olej orzechowy skrzepł " " 1 " 20 "
" sezamowy " " " 3 " 5 "
" rzepakowy " " " 3 " 5 "
olej lniany utworzył czerwoną papkowatą masę,
tran zachował się podobnie i pienił się,
a olej konopny nie zmienił się.

Jeżeli oleje wysychające są domięszane do olejów niewysychających, to wydzielają się one odpowiednio do ich ilości jako oleiste krople lub jako oleista warstwa po nad masą elaidinową.

b) P-o-d-w-y-ż-s-z-e-n-i-e s-i-ę c-i-e-p-ł-o-t-y p-r-z-e-z m-i-ę-s-z-a-n-i-e t-ł-u-s-z-c-z-ó-w z z-g-ę-s-z. k-w-a-s-e-m s-i-a-r-k-o-w-y-m.

Dokonane spostrzeżenie, że wysychające oleje rozgrzewają się silniej z zgęsz. kwasem siarkowym ~~od olejów~~ niżeli oleje niewysychające, skłoniło Maumené'go do zrobienia szeregu prób, które w wynikach tak znaczne różnice wykazywały, że metoda ta według okoliczności bardzo dobrze się nadaje do jakościowego udowodnienia domieszki ~~olejów~~ olei wysychających w olejach niewysychających.

Aby dojść do porównawczych wyników, należy próby przeprowadzać w jednem i tem samem naczyniu, które otoczyć jeszcze należy złym przewodnikiem.

Kwas siarkowy do tego celu używany ogrzewa się przez pół godziny na 320° C. ostudza w suszni i natychmiast wlewa do flaszki.

W celu przeprowadzenia próby wlewa się z pipety 10 cc przyrządzonego (w tym celu jak powyżej) kwasu siarkowego do kubka szklanego, kubek waży i dolewa na wagę 50 g oleju.

Ciecze miesza się szybko ciepłomierzem i tak długo, dopóki rtęć w ciepłomierzu na nowo nie zacznie opadać. Później odczytuje się stan ciepłomierza i ciepłotę powietrza, którą odejmuje się od ciepłoty znalezionej.

H. W. Wiley poleca ten sposób także do wykrycia oleju bawełnianego w smalcu:

W tym celu wyszukuje się rurki szklanej na 24 cm. długiej, na 5 cm szerokiej i natyka się ją korkiem potrójnie przedziurawionym. Przez jeden otwór przeprowadza się ciepłomierz, przez drugi rurkę zakończoną lejkiem, służącą do dolewania kwasu siarkowego, przez trzeci otwór zaś u dołu zakręconą rurkę szklaną, która służy do mieszania tłuszczu z kwasem siarkowym.

Do tej rury wlewa się 50 g oleju wz. tłuszczu, ogrzewa do 25° C., poczem kroplami dodaje przez lejkowatą rurkę 10 cc. kwasu siarkowego, równocześnie miesza i obserwuje najwyższą ciepłotę, która dochodzi do swego punktu kulminacyjnego po upływie 2–3 minut.

Znalezione podwyższenie się ciepłoty patrz str.

c) P-o-d-w-y-ż-s-z-e-n-i-e T-e-m-p-e-r-a-t-u-r-y do pobierania

p-o-c-h-ł-a-n-i-a-n-i-a t-l-e-n-u.

Ponieważ wysychanie olei polega na ~~pobieraniu~~ pochłanianiu tlenu, zatem z szybszem lub wolniejszem wysychaniem olejów połączoną jest większa lub mniejsza absorbcya tlenu.

Podczas gdy wysychające oleje dochodzą do maximum absorbcyi tlenu dopiero po upływie kilku miesięcy, to obecność sproszkowanego metalicznego ołowiu a wz. miedzi przyspiesza bardzo ten proces.

Tablica wykazująca wielkość podwyższania się ciepłoty.

	Maumené	paryskie laboratoryum
a) oleje niewysychające:		
oliwa	42° C.	51·0–55·5° C.
olej orzechowy	— "	62 "
" sezamowy	68 "	66 "
" rzepakowy	57 "	—
" bawełniany	53 ×) "	69·5 "
" migdałowy	53·5 "	—
" z bukwi	65 "	—

Munroe zauważył że przy początkowej ciepłocie 25° C. podniosła się ciepłota przy szmalcu na 64° C. przy oleju bawełnianym na 78–79° C.

olej rącznikowy	47 "	—
b) oleje wysychające:		
olej makowy	—	73 "
" konopny	98 "	—
" orzechowy	101 "	—
" lniany	133 "	114·5 " (prasowany na zimno)
c) trany:		
tran jasny	103 "	—
" brunatny	—	89·5 "
d) szmalec wieprzowy	39 "	—

W celu przeprowadzenia doświadczenia tego strąca się ołów z wodnego roztworu octanu ołowiowego za pomocą laseczki czystego cynku, albo też miedź przez wstawienie sztabki żelaznej do roztworu soli miedziowej, utworzony osad wymywa się wodą, opłukuje wyskokiem i eterem i wreszcie wysusza w próżni.

1 g proszku ołowianego lub miedzianego rozpościera się na wielkiem szkle zegarowem poprzednio odważonem i dolewa z pipety 0·5–0·7 g badanego oleju w ten sposób, że pojedyńcze krople nie zlewają się z sobą, lecz każda osobno obleka się proszkiem metalicznym.

Szkło ustawia się w suchej bardzo jasnej przestrzeni, nie wystawionej jednak na bezpośrednie działanie promieni słonecznych.

Przyrost na wadze przy wysychających olejach zaczyna się po upływie 18 godzin i kończy się najpóźniej w trzech dniach.

Niewysychające oleje okazują bardzo słaby przyrost na wadze dopiero po 3–4 dniach.

	Przyrost na wadze		
	po 2 dniach	po 7 dniach	kwasów tłuszczu po 8 dniach.
olej lniany . . .	14·3 %	—	11·0 %
" orzechowy . . .	7·9 "	—	6·0 "
" makowy . . .	6·8 "	—	3·7 "
" bawełniany . . .	5·9 "	—	0·8 "
" z bukwi . . .	4·3 "	—	2·6 "
" sezamowy . . .	0·0 "	2·4 %	2·0 "
" orzachowy . . .	0·0 "	1·8 "	1·3 "
" rzepakowy . .	0·0 "	2·9 "	0·9 "
oliwa . . .	0·0 "	1·7 "	0·7 "

2. Charakterystyczne reakcye niektórych tłuszczów.

a) Oleje z nasion roślin krzyżowych zdradzają się tem, że zawierają połączenia s-i-a-r-k-i.

5 g tłuszczu zmydla się wodnikiem potasowym rozpuszczonym w małej ilości

wody, w skutek czego w razie obecności organicznych połączeń siarki, powstaje siarczek potasowy, który powoduje wystąpienie barwy czarnej lub brunatnej za dodaniem kilku kropel rozczynu ołowiowego lub srebrowego.

Albo też zmydla się odważoną ilość tłuszczu w obszernej szalce srebrnej z wyskokowym rozczynem wodnika potasowego, podparowywa do gęstości ulopku, ostudza, dodaje kilka kawałków czystego wodnika potasowego, równie jak i 1/8 cz. na wagę saletry i kilka kropel wody. Ciała te stapia się wśród mięszania szpatułką srebrną początkowo nad bardzo małym płomieniem (wyskokowym), ku końcu zaś nad silniejszym (gazowym), aż do chwili gdy masa przybierze białą barwę. Po oziębieniu zawartość szalki rozpuszcza się w wodzie; rozczyn spłukuje do kubka szklannego, dodaje kwasu solnego w małym nadmiarze i strąca chlorkiem barowym w wiadomy sposób.

Ponieważ niektóre oleje otrzymywane są przez wytrawianie dwusiarczkiem węgla, zatrzymują więc w sobie część tej cieczy i wykazują potem siarkę przy powyższem badaniu.

Dlatego w obec wystąpienia reakcyi siarkowej nie można stanowczo utrzymywać o obecności oleju z nasion krzyżowych, gdy znowu w razie niewykrycia siarki można z pewnością twierdzić o nieobecności oleju z nasion krzyżowych.

Drugim charakterystycznym składnikiem oleju rzepakowego jest k-w-a-s e-r-u-k-o-w-y, który wykryć można także w oleju gorczycznym i w oleju z nasion winogronowych. Podług C. L. Reiner'a i W. Will'a otrzymuje się go w następujący sposób:

Olej rzepakowy należy zmydlić za pomocą wyskokowego roztworu wodnika potasowego; po wypędzeniu wyskoku wydziela się kwasy tłuszczowe kwasem siarkowym, i oddziela się je w lejku od wodnistej cieczy. Kwasy rozpuszcza się w 3 krotnej ilości wyskoku 95% a roztwór oziębia ~~się~~ do 0°C. Po krótkim przeciągu czasu wydziela się kwas erukowy w pięknych kryształach; ~~poczem~~ tak otrzymane kryształy wyciska się ~~je~~ pomiędzy płótnem albo bibułą, rozpuszcza jeszcze raz w wyskoku i przekrystalizowuje przy 0°C. Tak oczyszczony kwas erukowy rozpoznać można po jego punkcie topliwości (przy 34°C.).

b) O-l-e-j l-n-i-a-n-y. Olej lniany otrzymany z nasion lnu, Linum usitatissimum odróżnia się od innych ciekłych olejów tego rodzaju przez wysoką liczbę jodową; ona może służyć jako pierwszy dowód przy wykrywaniu zafałszowań. Przymieszkę oleju r-z-e-p-a-k-o-w-e-g-o rozpoznaje się po obecności siarki i za pomocą próby elaidinowej, o-l-e-j b-a-w-e-ł-n-i-a-n-y po pewnej części niezmydlającego się tłuszczu (por. niżej przy oliwie); t-r-a-n-y po reakcyi barwnej; ż-y-w-i-c-ę i o-l-e-j ż-y-w-i-c-z-n-y podług ogólnej metody (por. niżej).

c) O-l-i-w-a: Olej otrzymywany z ~~nasion~~ owoców (oliwek) drzewa oliwnego, Olea europaea. Dobre gatunki służą do potraw, pośledniejsze zaś do oświetlania i do wyrobu mydła. Stopień dobroci oliwy zależy mianowicie od odmiany drzewa oliwnego, od stopnia dojrzałości oliwek, od sposobu zbierania, od siły użytej przy wyprasowywaniu itd. Barwa jej waha się pomiędzy bezbarwną a złoto-żółtą. Olej wyparowywany z ~~ziarn~~ ziarn oliwnych albo wytrawiany za pomocą dwusiarczku węgla ma barwę chlorofilową tj. ciemno-zielono-bru-

natną.

Oliwa zawiera około 28% stałych glyceridów (palmityny, stearyny, najmniej zaś arachiny) i 72% oleiny i bardzo małą ilość cholesteryny.

Do fałszowania oliwy stołowej używane są przeważnie: olej sezamowy, rzepakowy, makowy, bawełniany i orzechowy. Olej do świecenia fałszują olejami ziemnemi (mineralnemi). Od tych wszystkich olei odróżnia się oliwa bardzo niską l-i-c-z-b-ą j-o-d-o-w-ą.

Domieszkę oleju r-z-e-p-a-k-o-w-e-g-o rozpoznaje się po niskiej liczbie zmydlenia i po obecności s-i-a-r-k-i.

O-l-e-j b-a-w-e-ł-n-i-a-n-y najlepiej można wykryć według metody E. Bechiego, przyczem, jak to włoska komisya kontrolująca zaznacza, odczynnik musi zawierać w-o-l-n-y k-w-a-s a-z-o-t-o-w-y a oleje należy przed rozbiorem przesączyć. Skład odczynników jest następujący:

Odczynnik I.		Odczynnik II.	
1·0 g	azotanu srebrowego,	100·0 g	alkoholu amylowego,
200·0 g	wyskoku,	15·0 „	oleju z Brassica oleracea.
40·0 „	eteru,		
0·10 „	kwasu azotowego.		

10 cc badanego oleju miesza się z 10 cc odczynnika II. i z 1 cc odczynnika I silnie skłóca i potem ogrzewa przez 1/4 godziny do 100° C.

Jeżeli mieszanina przybierze mniej lub więcej silne brunatne zabarwienie

to światło zdaje można o przymieszce 15 % oleju bawełnianego. Reakcya nie występuje tak silnie przy domieszce niedochodzącej 10%. Przy na małej ilości wolnego kwasu azotowego zbarwia natniec może także i czysta oliwa, przy na wielkiej zaś ilości wolnego kwasu mieszanina nie brunatni się wyraźnie nawet w obec oleju bawełnianego.

Rödiger podaje, że olej bawełniany zawiera w sobie część nie zmydlającą się, którą można oddzielnie przez wyciąganie benzyną wysuszonego mydła, po wyparowaniu której pozostają brudno żółte kryształy.

A. Andouard podaje następujący sposób: do rurki doświadczalnej na 15 cm. długiej i na 1·5 cm. szerokiej wlewa się 2 cc badanego oleju, dodaje 0·1 g. sproszkowanego dwuchromianu potasowego i skłóca przez kilka chwil; poczem dolewa się kwasu azotowo-siarkowego tak, aby objętość całej mieszaniny wynosiła 4 cc i ponownie kłóci, przyczem ciecz przybiera barwę brunatno-czerwoną; po upływie 2 minut dolewa się 1 cc oleju i mieszaninę silnie skłóca. Zielonawa ciecz dzieli się na dwie warstwy i po pewnym czasie silnie burzy, przyczem unosi się kwas azotawy a olej zabarwiony na zielono zbiera się na powierzchni. W razie domieszki 5 % oleju sezamowego, orzechowego, bawełnianego albo makowego ma wysłe powstaje żółto-zielone aż do żółtego lub też czerwono-żółte zabarwienie. W celu lepszej obserwacyi dodać można małą ilość wody; zabarwienie znika na po kilku godzinach.

Levallois utrzymuje, że ta próba nie jest stanowczą, ponieważ podobne żółte zabarwienie okazują niektóre gatunki oliwy i w celu odróżnienia wykrycia domieszek poleca sposób polegający na potrząsaniu b-r-o-m-u przez oliwę.

1 g oliwy absorbuje 500–544 mg. bromu, inne zaś oleje znacznie więcej a mianowicie

olej rzepakowy . 640 mg olej makowy . . . 835 mg

olej bawełniany . . 645 „ olej lniany . . . 1000 „

olej sezamowy . . . 695 „

W ~~tym~~ celu przeprowadzenia tej próby odważa się 5 g badanego oleju do rurki odczynnikowej na 150 mm długiej a na 15 mm. szerokiej i dodaje 10 cc wyskokowego rozczynu wodnika potasowego (1 cz. KOH na 5 cz. 93% wyskoku). Rurkę zatyka się korkiem, ogrzewa na łaźni wodnej przez 1/4 godziny aż do zupełnego zmydlenia; potem dolewa wyskoku aż do 50 cc i miesza dokładnie. 5 cc. tego wyskokowego rozczynu wlewa się do flaszeczki z ~~dorobioną~~ zatyczką szklanną, zakwasza HCl i miareczkuje zgęsz. wodnym rozczynem bromu którego miareczka stwierdzoną jest zapomocą kwasu arsenawego. Chwilę nasycenia rozpoznaje się potem, że żółte zabarwienie cieczy nie znika już więcej po skłóceniu cieczy.

a) O-l-e-j b-a-w-e-ł-n-i-a-n-y. Olej bawełniany otrzymywany z nasion drzewa bawełnianego (Gossypium) ma tę własność, że wydziela srebro z wyskokowego rozczynu azotanu srebrowego, zakwaszonego miernie kwasem azotowym.

Redukujące działanie oleju bawełnianego potrzeba przypisać tylko pewnej części jego, która nie ulega zmydleniu. Olej bawełniany wykryć więc można w innych olejach po tych dwóch jego właściwościach, że redukuje rozczyn srebrowy, że zawiera w sobie pewną część tłuszczu, która się nie zmydla i że (według Salkowsky'ego) zawiera bardzo wiele fytosteryny (por. przy „tranie"). Ażeby ten

olej wykryć w s-z-m-a-l-c-u w-i-e-p-r-z-o-w-y-m (który często tym olejem bywa zafałszowanym), należy (postępując według Bechi'ego i Hehner'a) przygotować rozczyn składający się z 1,0 g azotanu srebrowego, 200 cc wyskoku, 40 cc eteru i 3-4 kropel kwasu azotowego.

10 cc badanego oleju i 5 cc powyższego rozczynu srebrowego ogrzewa się przez 1/4 godziny na łaźni wodnej w zacienionej przestrzeni.

Czysty szmalec nie zmienia się albo barwi się po 20 minutach słabo czerwonawo, w razie zaś obecności oleju bawełnianego ciecz natychmiast ciemnieje lub czernieje.

Ogrzewany (lub) przed 13-16 miesiącami wyprasowany olej bawełniany nie jest jednak już czułym na azotan srebrowy (Wilson). Niewystąpienie więc tej reakcyi nie może być zatem dowodem, że badany szmalec nie zawiera już oleju bawełnianego.

Charakterystycznym objawem dla oleju bawełnianego jest także barwa brunatna, którą przyjmuje przy probie elaidinowej i przy kłóceniu z równą objętością kwasu azotowego o c. g. 1·37.

Olej bawełniany przybiera też barwę szkarłatną podczas kłócenia z zgęsz. kwasem siarkowym.

e) S-z-m-a-l-e-c w-i-e-p-r-z-o-w-y. Szmalec wyłącznie otrzymują z cząstek tłuszczu znajdujących się we wnętrzu ciała zwierzęcia.

Tłuszcz ten jest gęsty, w stanie świeżym ma barwę czysto białą, na powietrzu jednak szybko jełczeje. Co do c.g., punktu topliwości, liczby zmydlenia itd. por. tabelę, str.

Dodatek małej ilości wapna lub ałunu sprawia, że szmalec może przyjąć większą ilość wody. Tłuszcz zmięszany z 2-5% ałunu lub z 1% wapna przyjąć może około 12-15% wody.

Łój wykrywa się w szmalcu przez zbadanie pod mikroskopem tłuszczu wykrystalizowanego z eteru.

Szmalec wykrystalizowuje z wyciągu eterowego w romboidowych płatkach, których rogi są skośno ścięte, podczas gdy łój tworzy podługowate owalne kryształy zakrzywione w literę f.

Punkt topliwości tłuszczu wykrystalizowanego z łoju wz. punkt topliwości kwasów tłuszczowych z łoju, wyższym jest od punktu topliwości szmalcu.

Przymieszkę o-l-e-j-u b-a-w-e-ł-n-i-a-n-e-g-o (w szmalcu przychodzącym z Ameryki) wykrywa się za pomocą próby srebrowej Hehner'a.

J. Müter i L. de Koningh wykrywają olej bawełniany w szmalcu na podstawie ~~xxxx~~ r-o-z-m-a-j-t-e-g-o z-a-c-h-o-w-y-w-a-n-i-a się kwasów zawartych w szmalcu i oleju bawełnianym względem rozczynu jodowego Hübl'a. Aleks. Asboth poleca (w tym celu) następujące doświadczenie:

5 g substancyi zmydla się w 50 cc wyskoku kawałeczkiem wodnika potasowego. Do rozczynu dodaje się 1 lub 2 krople rozczynu fenolftaleiny, słabo zakwasza kwa

sem octowym i potem dolewa taką ilość wyskokowego rozczynu KOH, aby ciecz przybrała barwę czerwoną. Poczem do oddzielnie zagotowanych 200 cc wody z 30 cc 10% rozczynu octanu ołowiowego dolewa się wśród ciągłego mięszania powyższy zobojętniony rozczyn mydła.

Po ostudzeniu cieczy zlewa się jasny rozczyn z nad osadu, osad zaś wymywa dokładnie gorącą wodą.

Mydło ołowiowe wkłada się do flaszeczki z szczelną zatyczką szklanną, dolewa 80 cc dwa razy przekraplanego eteru i resztę osadu z kubka wymywa się taką ilością eteru, aby cała ilość jego nie przenosiła 120 cc.

Zatkaną flaszeczkę odstawia się na 12 godzin, który to przeciąg czasu dostatecznym jest do rozpuszczenia oleinianu ołowiowego. Poczem rozczyn przesącza się do burety i wymywa eterem tak długo, aż w przesączu nie będzie już śladu ołowiu, do czego potrzeba około 120 cc eteru. Do przesączu dolewa się rozc. HCl (1:4) aż do 250 cc całej objętości cieczy i wstrząsa przyrządem tak długo, dopóki się mydło nie rozłoży, co poznać można po zupełnem wyjaśnieniu się eterowego rozczynu. Po dokładnem rozdzieleniu się cieczy, odlewa się dolną wodną warstwę, dolewa wody po markę, kłóci i powtarza tę czynność tak długo, dopóki odlewana wodnista ciecz oddziaływa jeszcze kwaśno. Poczem do burety dolewa się tyle wody, że dolny menisk eteru dochodzi do 0 i eterowy rozczyn uzupełnia się czystym eterem do dowolnej objętości np. do 200 cc, skłóca jeszcze raz i nakoniec pozostawia w spokoju. 50 cc eterowego rozczynu

wlewa się do kolbki Erlenmeyer'a, wyparowywa większą część eteru, dolewa 50 cc wyskoku i miareczkuje 1/10 ługiem sodowym. 1 cc 1/10 ługu sodowego = 0·0282 g kwasu olejowego.

W celu oznaczenia liczby jodowej wlewa się do kolbki na 350 cc taką ilość eterowego rozczynu, jaka odpowiada 0·5 g tłuszczu. Kolbkę ustawia się na ciepłej (50°C) łaźni wodnej i tak długo przeprowadza silny strumień kwasu węglowego, dopóki eter nie zwietrzeje. Do pozostałości dolewa się 50 cc rozczynu Hübl'a i pozostawia przez 12 godzin w przestrzeni zacienionej. Poczem dolewa się 35 cc 10% rozczynu jodku potasowego, rozcieńcza wodą do 250 cc, miesza z 15 cc chloroformu i miareczkuje 1/10 norm. rozczynem tiosiarkanu sodowego. Równocześnie miareczkuje się w ten sam sposób 50 cc rozczynu Hübl'a. Ilość cc użytych przy tem miareczkowaniu odejmuje się od ilości cc zużytych przy poprzedniem miareczkowaniu i otrzymaną różnicę obrachuwuje się na jod połączony z kwasem tłuszczowym. Z ilości znalezionego jodu, obrachuwuje się znowu liczbę jodową, obrachuwując ilość jodu na 100 g kwasu tłuszczowego.

Asboth znalazł dla szmalcu przeciętnie 54·31% kwasu olejowego i liczbę jodową = 93·66, dla oleju bawełnianego 69·20% kwasu olejowego i liczbę jodową = 136·09; przypuszcza zaś, że szmalec zafałszowanym jest olejem bawełnianym, jeżeli liczba jodowa wynosi więcej nad 94.

Do wykrycia oleju bawełnianego w szmalcu służyć może prócz liczby jo

dowej naturalnego szmalcu (str.), także e.g. (str.), indeks załamania (str.) i podwyższenie się ciepłoty z kwasem siarkowym (str.).

f) T-r-a-n (tran wątrobiany). Najlepszy tran otrzymuje się z wątroby ryb: wątłusza kijańca (Gadus Morrhua) i (Gadus Callarias). Do otrzymywania zaś tranu pośledniejszej wartości służy cały szereg innych ryb np: foki, wieloryby,

Tran wyróżnia się od olei roślinnych stosunkowo wysoką liczbą jodową i wysoką liczbą zmydlenia. Dalej zawiera (według E. Salkowsky'ego) tylko 0·24–0·09% wolnego kwasu obrachowywanego na kwas olejowy; 5 g tranu wymagały (według Reichert'a i Meissl'a) 0·10–0·20 cc 1/10 norm KOH, podczas gdy olej kokosowy wymagał 7·28 cc, olej z ziarn palmowych 3·48 cc 1/10 norm. KOH a zatem znacznie więcej od tranu.

Dalszą charakterystyczną właściwością tranu jest jego zachowanie się względem k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o; jeżeli kilka kropel tranu rozpuści się w chloroformie, doleje kwasu siarkowego i skłóci, to kwas siarkowy barwi się z początku fioletowo-niebiesko, potem szkarłatnie, brunatno-czerwono i nakoniec ciemno brunatno. Reakcyę tę objaśniano dawniej obecnością barwików żółciowych, lecz E. Salkowsky mniema, że w reakcyi tej nie biorą udziału barwiki żółciowe, lecz c-h-o-l-e-ste-r-y-n-a, l-i-p-o-c-h-r-o-m-i-n-a a nawet same kwasy tłuszczowe.

Według E. Salkowsky'ego obecność cholesteryny w tranie, w przeciw-

stawieniu do fytosteryny (Hesse) zawartej w roślinnych olejach może służyć do odróżniania i wykrycia zafałszowań tranu olejami roślinnemi. Cholesteryna wydziela się z nasyconego rozczynu wyskokowego w postaci gęstwy złożonej z kryształów (rombowych tabliczek), fytosteryna tworzy żyły ugrupowane w kępki. Pierwsza topi się przy 146° C., fytosteryna zaś przy 132–134° C.

W celu otrzymania ~~tej~~ obu części składowych poleca Salkowsky następujący sposób:

10 g tranu zmydla się w kolbce z 10 g KOH, z 10 cc H_2O i z 10 cc wyskoku, ~~rozczyn~~ roztwór rozcieńcza się wodą do 600–700 cc i skłóca w wielkim lejku z 500 cc eteru. Eter po odstaniu się cieczy wodnistej (co przyspieszyć można przez dodanie małej ilości wyskoku) oddziela się od niej, w razie potrzeby przesącza przez suchy sączek, wyparowywa a pozostałość, która jeszcze zawiera niezmydlający się tłuszcz ogrzewa się jeszcze raz z wyskokowym rozczynem KOH. Rozczyn wodny kłóci się znowu z małą ilością eteru. Po odpuszczeniu z lejka alkalicznego rozczynu skłóca się eter kilka razy z wodą dla oddalenia mydła. Wyciąg eterowy podparowywa się albo odkropla, i pozostałość rozpuszcza w gorącym wyskoku i wyskok podparowywa do pozostałości 1–2 cc. Krystaliczną masę wydzieloną po oziębieniu rozpościera się na porowatej płycie ceglanej i punkt topliwości jej oznacza zaraz po obeschnięciu masy.

Punkt topliwości krystalicznej masy otrzymanej z czystego tranu znalazł Salkowsky na 146° C. (= punkt topliwości cholasteryny) przy domieszce 20% oleju rzepakowego, lnianego albo bawełnianego na 139 do 140° C. (zatem w pośrodku pomiędzy

punktem topliwości cholesteryny a fytosteryny).

Fytosteryna rozpuszczona w chloroformie daje z kwasem siarkowym tę samą reakcyę co cholesteryna, tylko rozczyn cholesteryny jest więcej wiśniowo-czerwony, rozczyn fytosteryny zaś więcej niebiesko-czerwony.

O-l-e-j r-z-e-p-a-k-o-w-y i b-a-w-e-ł-n-i-a-n-y zawierają stosunkowo wiele fytosteryny (Salkowsky).

O-l-e-j r-z-e-p-a-k-o-w-y rozpoznać też można po obecności kwasu e-r-u-k-o-w-e-g-o (por. powyżej przy nasionach roślin krzyżowych).

Pojedyńcze gatunki tranu rozróżniają się także tem, że np. tran z . . . . . zawiera dwa razy tak wielką ilość stałych kwasów tłuszczowych, niżeli inne trany. Kremel odróżnia je w następujący sposób: na szkiełko zegarkowe wpuszcza się 10-15 kropel tranu badanego i z boku dolewa 3-5 kropel kwasu azotowego o c.g. 1·50, przyczem występują następujące zjawiska:

prawdziwy tran otrzymany z wątroby wątłuszu barwi się czerwono na miejscu zetknięcia się obu cieczy, po zamięszaniu pięknie różowo, które to jednak zabarwienie przechodzi w krótkim czasie w cytrynowo-żółte.

Tran barwi się na miejscu zetknięcia ciemno niebiesko, po zamięszaniu barwa ta przechodzi w brunatną i żółknie po 2-3 godzinach.

Tran japoński zachowuje się podobnie jak powyższy, tylko obok pasków niebieskich okazują się także paski czerwone.

Tran z foki początkowo zupełnie się nie zmienia i brunatnieje dopiero po dłuższym czasie.

Reakcya z kwasem azotowym jest według Kremel'a tak charakterystyczną, że wspomniane zafałszowania wykryć można w tranie aż poniżej 25%.

IV. Oznaczenie ~~substancyi~~ ciał rozpuszczalnych w tłuszczu, które nie zmydlają się z długiem potasowym.

Parafina, oleje mineralne, oleje smołowcowe, oleje żywicowe, żywice i różne rodzaje wosku są ciałami, które bywają używane do zafałszowania albo dla nadania tłuszczom szczególniejszych własności i domięszywane bywają przeważnie do pośledniejszych gatunków tłuszczu.

1. Ciała ciekłe.

a) Z o-l-e-j m-i-n-e-r-a-l-n-y-c-h używane bywają te części surowej ropy naftowej, które wrzą przy 250-300°C. jakoteż oleje szyfrowe o c.g. 0·855-0·930.

b) O-l-e-j-e s-m-o-ł-o-w-c-o-w-e używane jako dodatek do smarów, olejów smarowych są to części smoły z węgla kamiennego przechodzące przy 240-350°C. Mają one c.g. wyższy nad 1·0.

c) O-l-e-j-e ż-y-w-i-c-o-w-e otrzymuje się przy przekraplaniu kolofonii. Podobnie jak oleje mineralne i smołowcowe składają się one aż do 1·3% (która to część się zmydla) z wodników węgla zbliżonych do parafiny, cerezyny i z połączeń aromatycznych. Ich c.g. = 0·960-0·990.

2. Składniki nie ulegające zmydleniu.

W celu wykrycia składników niezmydlających się zmydla się 10 g badanego tłuszczu w stalce z 5 g KOH i 50 cc wyskoku, wyskok podparowywa i masę zmydloną miesza z piaskiem i wysuszа zupełnie. Pozostałość wsypuje się do kolbki z bibuły, wytrawia się w przyrządzie Soxhlet'a eterem naftowym (eter etylowy rozpuszcza małe ilości mydła), który nie zawiera żadnych składników wrzących powyżej 80° C. i eter z kolbki wyparowywa.

Przyrost na ciężarze kolbki podaje ilość niezmydlających się składników.

Według Allen'a i Thomsen'a masę zmydloną otrzymane podług powyższego sposobu rozpuszcza się w 80 cc wody i wytrząsa 3 razy a każdy raz z 50 cc. eteru. Eter odsączony od wody odkrapla się z odważonej kolbki która się potem znowu waży. Jeżeli treść kolbki jest ciekła, to przypuszczać można obecność olejów mineralnych, oleju smołowcowego albo żywicowego. Stałą pozostałość należy zbadać na parafinę, cerezynę, cholesterynę i na alkohole tłuszczowe (: alkohol cetylowy, cerylowy, miryczylowy).

3. Odróżnienie oleju mineralnego,
smołowcowego i żywicowego.

Przy badaniu części ~~xxxxxxxxxxx~~ rozpuszczalnej w eterze naftowym wz. w eterze etylowym tj. części niezmydlającej się kierować się potrzeba następującemi metodami:

olej żywicowy poddany próbie elaidinowej daje ciecz o barwie pięknej ciemno-czerwonej, podczas gdy oleje mineralne pozostają w tym wypadku niezmie-

nione.

Jeżeli się wykluczy obecność olejów smołowcowych (rozpuszczanie których jest poniżej podanem) liczba jodowa podaje dokładną wskazówkę do rozpoznania i rozróżniania oleju mineralnego od oleju żywicowego, liczba bowiem jodowa nie przekracza 14 przy olejach mineralnych, podczas gdy przy olejach żywicowych leży pomiędzy 43–48.

Najlepszym sposobem do rozpoznania oleju żywicowego jest jego własność silnego skręcania na prawo światła s-p-o-l-a-r-y-z-o-w-a-n-e-g-o, podczas gdy oleje mineralne n-i-e skręcają spolaryzowanego promienia. W razie potrzeby olej należy odbarwić węglem zwierzęcym, potem zmięszać go z równą ilością innej cieczy, rozczynnikiem, optycznie obojętnej np: z eterem naftowym, wlać do rury na 200 mm długiej i badać w przyrządzie polaryzacyjnym.

Najrozmajtsze oleje żywicowe badane w przyrządzie o połowicznem zacienieniu z podziałką tarczowatą okazują skręcenie na prawo o 30–40°.

Z olei tłustych ~~olejów~~ jeden o-l-e-j r-ą-c-z-n-i-k-o-w-y skręca cokolwiek promień spolaryzowany, a mianowicie na prawo o 10°.

Z innych olei ~~olejów~~ prawozwrotnych przytoczyć można: olej sezanowy 1·0°, oliwa 0·2°, olej makowy 0·1°, tran 0·5–0·7°, na lewo zwracają: olej orzachowy 0·1°, olej lniany 0·2°, olej migdałowy 0·2°, olej rzepakowy 0·3°.

Ponieważ o-l-e-j-e m-i-n-e-r-a-l-n-e wyróżniają się bardzo swym cięża-

nem gat. od o-l-e-j-ó-w i-y-w-i-c-o-w-y-c-h, więc dokładne oznaczenie c.g. może dostarczyć wskazówek co do natury danego oleju. C.g. tych olejów oznacza się za pomocą pikanometru.

Na stacyi doświadczalnej w Monachium (Münchet) oznaczono c.g. następujących olejów mineralnych, żywicowych i Avanio:

niemiecki olej mineralny	0·8807,
szkocki „ „	0·8661 – 0·872,
rosyjski „ „	0·9031,
amerykański „ „	0·9019 – 0·9104,
oleje żywicowe, dwa rodzaje	0·9850 i 0·9816,
Ivan z ryb, dwa rodzaje	0·9220 i 0·9292,
Ivan z wieloryba	0·9216,
mieszanina 60 cz. Ivanu z ryb i 20 cz. ol. żywic.	0·9478.

O-l-e-j-e s-m-o-l-o-w-c-o-w-e rozpoznaje się po ich wysokim c.g.; po wchłonięciu do wody opadają na dno. W mieszaninie rozpoznaje się oleje smołowcowe za pomocą kwasu azotowego c.g. 1·45, przyczem olej mineralny wykazuje bardzo słabe podwyższenie się ciepłoty, podczas gdy olej zawierający w sobie smołowce rozgrzewa się bardzo silnie.

4. Postrzeganie stałych niezmydlających się składników.

Naturę stałej niezmydlającej się części składowej można bardzo łatwo rozpoznać przez gotowanie badanej substancyi z równym ciężarem bezwodnika octowego przez

w kolbce, którą łączy się z prostopadle ustawioną chłodnicą.

1-2 godzin ~~przy ustawieniu składnicy prostopadle.~~

Tutaj mogą zachodzić trzy przypadki:

a) albo substancya rozpuszcza się zupełnie i pozostaje w rozczynie po oziębieniu = alkohole tłuszczowe.

b) albo substancya rozpuszcza się zupełnie przy gotowaniu, krzepnie jedna po ostudzeniu na krystaliczną gęstwę = cholesteryna.

c) albo substancya nie miesza się zupełnie z gorącym kwasem octowym, lecz pływa na powierzchni jako oleista warstwa i krzepnie po oziębieniu na „placek" = parafina albo cerezyna.

5. Wykrycie kolofonii w tłuszczu.

Kolofonię rozpuszczoną w tłuszczu można za pomocą rozcieńczonego wyskoku z tłuszczu odciągnąć i wykryć jakościowo. Do rozpuszczenia używa się 75% wyskoku, po wytrawieniu tłuszczu rozcieńcza się wyskok podwójną ilością wody i dodaje parę kropel HCl.

Jeżeli tłuszcz zawierał żywicę, to wydziela się ona najpierwej w postaci mleczanki później zaś zbija się w grudki na ścianach naczynia.

Kolofonia składająca się po największej części z bezwodnika kwasu abietynowego, gotowana z alkaliami łączy się na połączenia żywicowe (mydła żywicowe), z których żywica wydzieloną być może przy pomocy rozcieńczonych kwasów.

Rozczyny mydeł żywicznych strącają się od ziem alkalicznych i soli metali

ciężkich. Na rozpuszczalności abietynianu srebrowego w eterze polega ilościowe oznaczenie kolofonii.

0·5–1·0 g. mięszaniny żywiczno-tłuszczowej, otrzymanej przez zmydlenie badanego tłuszczu i strącenie kwasem solnym, ogrzewa się z 20 cc. wyskoku w nakrytym kubku szklannym aż do zupełnego rozpuszczenia się, dodaje roztworu fenolftaleiny i z obojętnia ługiem dokładnie. Poczem rozcieńcza się ciecz wodą aż do 200 cc. i dodaje roztworu azotanu srebrowego dopóki tylko osad powstaje. Osad przesącza się w przestrzeni zacienionej, wymywa wodą, suszy i wytrawia eterem w przyrządzie Soxhlet'a.

Wyciąg eterowy kłóci się z rozcieńczonym HCl, potem od eteru na lejku oddziela. Eter zawierający teraz żywicę odsącza się od chlorku srebrowego i wyparowywa z kolbki o znanym ciężarze.

B. Smary.

Smary są ~~albo~~ (gęste, stałe) albo ciekłe.

Smary gęste przeważnie do smarowania osi u wozów używane są mięszaninami smoły, resztek pozostających przy przekraplaniu czyszczonej nafty, żywic i olejów żywicznych z 10–30% ługu potasowego, także gliny, tłuszczu z sierci, osadu rzepakowego pozostającego przy czyszczeniu oleju rzepakowego kwasem siarkowym.

Do smarowania maszyn i części tychże są używane:

olej parafinowy, żywiczny i rzepakowy, tran, łój, olej mineralny, alkaliczne i

niemne mydła, olejek rzepikowy itp. i to albo same przez się albo w najróżnorodniejszych mięszaninach jak np: olej rzepakowy z olejem parafinowym (Vulkanöl), olej rzepakowy z tłuszczem z kopyt i olejem żywicowym (Lubol).

Dobre smary powinny:

1. zmniejszać tarcie o ile możności,
2. nie ulegać wpływowi powietrza (nie żywicznieć),
3. obojętnie się zachowywać względem metali,
4. posiadać pewien stopień spoistości, aby nie były usuwane z pomiędzy trzących się powierzchni i aby przez szybki ruch nie były wyrzucane.

Badanie smarów przeprowadza się w następujący sposób:

a) Z-m-y-d-l-o-n-i-e.

W c-e-l-u o-z-n-a-c-z-e-n-i-a s-k-ł-a-d-u należy smary z-m-y-d-l-i-ć, przez co łatwo można orzec, czy są mięszaninami glycerydów z mineralnemi tłuszczami, albo też czy są same przez się tłuszcze mineralne.

Dalsze badanie wyciągów wz. roztworów przeprowadza się według metod podanych przy tłuszczach, olejach mineralnych lub żywicowych.

b) C-i-a-ł-a m-i-n-e-r-a-l-n-e.

Nierozpuszczalne ciała jak wapno itp. wykrywa się w popiele.

Ż-e-l-a-z-o opada na dno w wyciągu eterowym.

c) W-o-l-n-e k-w-a-s-y.

Szczególną uwagę zwracać należy na obecność wolnych kwasów i to głównie ~~szczególnie~~ mineralnych, ponieważ one niszczą części metaliczne.

Wolne kwasy wykrywa się przez rozpuszczenie ~~rozpuszczając~~ (5 g smaru w mięszaninie wyskoku i eteru i przez odmiareczkowanie otrzymanego roztworu ~~miareczkuje się~~ 1/2 norm. ługiem sodowym po dodaniu fenolftaleiny jako ukaziciela

Mineralne kwasy wykrywa ~~rozpuszcza~~ się przez wykłócenie smaru z wodą, potem odosobnioną ciecz miareczkuje i oznacza ~~je co do jakości~~ w niej rodzaj kwasu

d) Z-y-w-i-c-z-n-i-e-n-i-e.

Zdolność twardnienia tj. żywicznienia oznacza się według ilości pochłoniętego tlenu w obecności proszku ołowianego według metody opisanej na str. . .

e) Włoskowatość.

Przy oznaczaniu stopnia włoskowatości należy uwzględniać, że olej ogrzewa się podczas tarcia się części maszyn o siebie, i przez co zmniejsza się jego włoskowatość. Ponieważ przy wyższych ciepłotach stopień włoskowatości zmienia się bardzo rozmajcie, należy więc ją oznaczać tak przy zwykłej ciepłocie jako też przy 60° C.

Co do sposobu oznaczania por. str.

C. Wosk pszczelny.

Wosk pszczelny, produkt trawienia z zebranego przez pszczoły miodu, wydzielanym bywa ~~przez pszczoły~~ na pierścieniach tułowia w formie cieniutkich blaszek i używanym do budowy sześciobocznych komórek, przeznaczonych na skład miodu i zarodków.

W celu otrzymania wosku plastry wraz z miodem wprost po wycięciu z ramek, albo

~~Wosk znajdujący się w handlu przysposabianym~~ ~~wyrabianym~~ ~~bywa w ten sposób, że oddziela się miód z plastrów~~ oddzieleniu z nich miodu (w odpowiednich maszynach ~~albo też plastry wycięte z ramek~~ ogrzewa się ostrożnie i wyciska. (Wytłoczyny ~~gotuje~~ ogrzewa i stapia się Następnie) z wodą dla oddzielenia resztek miodu i nieczystości, studzi, wybiera skrzepły wosk, topi ponownie i cedzi do odpowiednich naczyń, z których wyjęty ma postać krążków, w jakich się też znajduje w handlu.

Taki wosk przedstawia się często jako całkiem jasna, czasem szaro cytrynowo żółta masa o miodowej woni i balsamicznym smaku.

W niskiej ciepłocie wosk jest kruchym i ma złam drobno ziarnisty; przy żuciu przyczepia się do zębów; w chloroformie i dwusiarczku węgla rozpuszcza się przy miernem ogrzaniu i miesza ~~się~~ łatwo z stałemi i ciekłemi olejami i tłuszczami zwierzęcemi i roślinnemi. Eter rozpuszcza w średniej ciepłocie tylko połowę wosku, benzol zaś tylko około 20%. Nie zmydla się podczas ogrzewania z słabemi rozczynami wodników i węglanów alkalicznych, lecz dopiero z wyskokowym rozczynem KOH, przyczem z połączenia uwolnionym zostaje alkohol mirycylowy.

Wosk ogrzany do wrzenia wyparuwuje częściowo i przechodzi w białawą masę tz. masło woskowe; przy silniejszem ogrzewaniu następuje rozkład, przyczem jednak nie występuje akroleina (która swą wonią drażniącą do łez pobudza).

Wosk biały otrzymuje się przez wybielanie na słońcu wosku żółtego na raz ~~przy~~ za pomocą obcych ciał jak winnika, ałunu, boraksu itp., i ma się tak do wosku żółtego, jak zjełczały tłuszcz do świeżego tłuszczu. Bardzo często a nawet prawie zazwy-

raj wosk biały nanieczyszczonym jest obcemi tłuszczami jak łojem, parafiną, woskiem ziemnym. Wosk żółty w stanie surowym a także przy fabrykacyi świec bywa bardzo często zfałszowanym i to w sposób bardzo dziki a mianowicie ciałami powiększającemi jego wagę jak również wodą, łojem, stearyną, woskiem japońskim, woskiem roślinnym, woskiem carnauba, żywicą, parafiną i cerezyną (woskiem ziemnym).

Wosk pszczelny składa się z mieszaniny 14% kwasu cerotynowego i 86% miryciny (estru miryciylowego i kwasu palmitynowego) i małych ilości innych węglowodorów.

1. Oznaczenie ciężaru gatunkowego.

Ciężar gatunkowy wosku oznacza się według sposobu podanego przy tłuszczach str. , albo też w ten sposób, że przez zmieszanie wyżkohu z wodą przysposabia się taką ciecz, w której unosiłby się kawałeczek badanego wosku przy 15° C., tak, aby nie wznosił się ku powierzchni ani nie opadał też na dno naczynia. Przytem na to uważać należy, aby bańki powietrzne nie otaczały wosku w chwili robienia próby.

C.g. żółtego i białego wosku leży pomiędzy 0·965 – 0·975, niektóre jednak gatunki mają niższy c.g. a mianowicie aż do 0·955. Niższy ciężar gat. zdradzać może obecność łoju.

2. Oznaczenie punktu topliwości.

Punkt topliwości żółtego wosku leży pomiędzy 63·5 – 64·5° C., białego wosku pomiędzy 64·0 – 65° C.

Punkt topliwości oznacza się według sposobu opisanego przy stałych tłuszczach str. ~~106~~, w rurce włoskowatej spojonej z cieplomierzem za pomocą pierścienia kauczukowego.

3. Wykrywanie ciał mineralnych i skrobi.

0·5 g wosku rozpuszcza się przez mierne ogrzanie w 5 cc chloroformu. Obce ciała mineralne lub skrobia zdradzają swą obecność przez silne zmętnienie cieczy albo osad, w którym pod mikroskopem łatwo można wykryć ciałka skrobi z grochu lub inne skrobiowate ciała.

Mineralne ciała wykrywa się przez spopielenie małej próbki wosku; popiół należy zbadać na gips, szpat ciężki, kredę, ziemię itp.

Podobne zafałszowania są rzadkie, częściej do tego używane są obce tłuszcze i węglowodory.

4. Oznaczenie wolnego kwasu i liczby zmydlenia.

W celu udowodnienia czystości wosku wz. wykrycia domieszki obcych tłuszczów ciał bardzo ważnem jest oznaczenie wolnego kwasu i liczby zmydlenia estry kwasu palmitynowego, ponieważ ilość wodnika potasowego zużyta do zobojętnienia wolnego kwasu równie jak i ilość wodnika potasowego zużyta do zupełnego zmydlenia i wreszcie stosunek otrzymanych liczb względem siebie są stałemi nie zmieniającemi się wartościami przy czystym wosku lub co najwyżej wahają się w bardzo ścisłych granicach.

3–4 g przez przetopienie oczyszczonego wosku ogrzewa się do wrzenia

w kolbce Erlenmeyer'a (podług Hübl'a) na łaźni wodnej z 20 cc. wyskoku 95% dodaje kilka kropel roztworu fenolftaleiny i miareczkuje podczas wrzenia (przyczem ciecz często mieszra się) ½ norm. wyskokowym roztworem KOH, którego miano normuje się sprawdzonym (poprzednio za pomocą ½ norm. HCl. Często się trafia, że podczas tej czynności masa cała krzepnie, ogrzewa się więc jeszcze raz, ciecz słabo czerwono zabarwioną i jeżeli zabarwienie znika, dodaje kilka kropel wodnika potasowego, aż ciecz zabarwi się trwale na czerwono.

Ilość spotrzebowanych mm KOH do zobojętnienia wolnego kwasu w 1 g do rozbioru użytego wosku nazywa się l-i-c-z-b-ą k-w-a-s-o-w-ą.

Poczem do powyższej mieszaniny dodaje się 20 cc tego samego KOH, uzupełnia wyparowany wyskok, ogrzewa w celu zupełnego zmydlenia na łaźni wodnej przez przez ¾ lub 1 godzinę i w cieczy wrzącej wśród nieustannego mieszania (ogrzewanej ponownie w razie potrzeby) odmiareczkowuje się nadmiar ługu ½ norm. HCl.

Ilość mm KOH, spotrzebowanych do zmydlenia estry w 1 g badanego wosku nazywa się l-i-c-z-b-ą e-st-r-o-w-ą.

W czystym żółtym wosku pszczelnym liczba kwasowa leży pomiędzy 19-21, liczba estrowa pomiędzy 73-76. Stosunek obu liczb ma się jak 1:3·6 aż do 1:3·8 albo pośrednio jak 1:3·75.

Przy czystym białym wosku podnosi się liczba kwasowa na 20-24, liczba estrowa na 74·5-76·5, przeciętnie jednak jak przy żółtym wosku 20:75 tak, że stosunek pozostaje ten sam a mianowicie jak 1:3·75.

Przy wszystkich innych tłuszczach, służących do zafałszowania wosku otrzymane liczby według tej metody odróżniają się bardzo od liczb wosku a mianowicie:

	liczba kwasowa	liczba estrowa	liczba stosunkowa
wosk japoński . . .	20	200	1:10
wosk carnauba	4.	75	1:19
łój	4	170	1:44
kwas stearynowy . . .	195	0	195:0
żywica	110	1·6	1:0·015
parafina, ~~x~~ cerezyna . . .	0	0	0
żółty wosk pszczelny . .	20	75	1:3·75
biały " " . .	20–24	74·5–76·5	1:3·75

Jeżeli rozbiór wosku stwierdza te liczby, a c.g. i punkt topliwości nie oddalają się zbytecznie od granic podanych, to próbkę uważać należy za czystą.

Jeżeli liczba zmydlenia leży poniżej 72 a liczba estrowa poniżej 19 i znalezione liczby mimo to mają stosunek jak 1:3·75, to wosk zafałszowanym jest ciałem obojętnem ~~zafałszowany~~ (parafiną, cerezyną).

Jeżeli by stosunek był~~by~~ większym jak 1:3·8, czyli jeżeli liczba estrowa jest wyższą, to wosk zawiera przymieszkę wosku japońskiego, wosku carnauba albo łoju.

Wyższa liczba kwasowa od 24 a przezto niższy stosunek od 1:3·6 świadczy o przymieszce żywicy lub kwasu stearynowego.

Hehner postępuje w ten sam sposób. Jego jednak metoda tem się odróżnia, że postępując według niej zamiast alkoholu etylowego używać należy alkoholu metylowego i znalezione liczby nie w mm. KOH podawać, lecz ~~to~~ obrachować (podług wagi) w odsetkach zawarty w próbce kwas cerotynowy i mirycynę w przypuszczeniu, że 1 cc norm. ługu zobojętnia 0·41 g kwasu cerotynowego i zmydla 0·676 g mirycyny. Przy badaniu według tego sposobu znaleziono następujące liczby:

dla kwasu cerotynowego 12·17–15·91%, przeciętnie 14·40%

dla mirycyny 85·95–96·02%, " 88·09%

Jeżeli według metody Hübl'a stwierdzoną została obecność obcego ciała, to podejrzane ciało trzeba jeszcze badać według następujących wskazówek:

ż-y-w-i-c-ę wykrywa się, ogrzewając 5 g substancyi z 20 cc surowego kwasu azotowego (c.g. 1·32–1·33) aż do wrzenia. Poczem ciecz rozcieńcza się równą objętością wody i dodaje amoniaku w nadmiarze, tak aby go poczuć można było. W razie obecności żywic ciecz barwi się czerwono lub czerwono-brunatno, w skutek utworzenia się połączeń azotowych, czysty zaś wosk daje ciecz tylko jasno żółto zabarwioną.

K-w-a-s s-t-e-a-r-y-n-o-w-y, w-o-s-k r-o-ś-l-i-n-n-y i ł-ó-j wykrywa się w następujący sposób:

wosk gotowany z 20 krotną ilością na zimno nasyconego roztworu sody

wydziela się za oziębieniem w zupełnie naturalnym stanie, tak że ciecz pod nim będąca jest zupełnie jasną. W razie obecności obcych tłuszczów ciecz w skutek utworzenia się mydła zmlecznieje albo odpowiednio do ilości tłuszczu nawet skrzepnie na jednostajną masę.

P-a-r-a-f-i-n-ę wykrywa się w ten sposób że 1-2 g wosku ogrzewa się w obszernej kolbie z 60-80 cc dymiącego kwasu siarkowego tak długo, dopóki czarno zabarwiona ciecz nie przestanie się pienić. Zgęsz. kwas siarkowy nie rozkłada parafiny, podczas gdy woski i tłuszcze ulegają zupełnemu rozkładowi.

Po rozcieńczeniu czarnej masy wodą można całą ilość parafiny oddzielić przez wykłócenie cieczy z eterem naftowym i potem go odkroplić lub wyparować ~~go~~ z kolbki poprzednio odważonej, przyrost zaś na wadze wykaże ilość parafiny.

Cukier trzcinowy i produkty cukrowniane.

---

1. Buraki cukrowe.

Dokładny i zupełny rozbiór buraków cukrowych (oznaczenie wody, proteiny itd) przeprowadza się według str. Rozbiory zaś w celach technicznych uskutecznia się według następujących metod.

I. Badanie soku.

Do dziś używany sposób badania buraków cukrowych w celach technicznych polega na tem, że buraki x) oddzielone od włókien korzeniowych, głowy i przylegającej ziemi albo wiera się na delikatną papkę albo też kraje na cieńkie talarki w odpowiednich ~~młynach~~ maszynach, potem papkę albo krajanki (talarki) wyprasowuje w odpowiedniej prasie pomiędzy gęstemi płótnami i otrzymany sok używa do następujących oznaczeń:

a) C-i-ę-ż-a-r g-ę-s-t-o-ś-c-i s-o-k-u.

Ciężar gatunkowy oznaczyć można za pomocą piknometru albo jeszcze dogodniej na Westphal'skiej wadze (por. przy mleku str.). Według okoliczności dowiązyć można do potrzebnej przeznaczone 100 lub 50 cc soku buraczanego i w ten sposób oznaczyć równocześnie i c.g. Można również użyć areometru. Balling ~~przygotował odpowiednie~~ zrobił areometry do mierzenia roztworu cukrowego, które nie podają ciężar. gat. lecz wprost odsetki cukru i do tego nowią się „sacharometrami – cukromierzami"; np: jeżeli czysty roztwór cukrowy ma ~~xx~~ c.g. = 1·07441, to podziałka sacharometru w punkcie, po który w cieczy zanurzony się sacharometr będzie wskazywał liczbę 18·0, a roztwór w 100 częściach na wagę będzie zawierał 18 cz. cukru.

Brix przerachował na nowo i sprawdził podziałkę Balling'a; z tego rachunku wynikły (jednak) tak małe różnice, że nie mają żadnego znaczenia w praktyce. Skoro

x) W razie większej ilości buraków, do rozbioru używa się albo połówki albo ćwiartki krajane z długości buraka.

cukromierza (czyli odsetki cukru) Balling'a i Brix'a są zatem jednakowe, przyczem według ciężaru gatunkowego odczytane odsetki cukru przy soku z buraków noszą krótką nazwę „stopni Brix'a". Ciężary gatunkowe odpowiadające stopniom Brix'a i Beaumé'go podane są na tablicy XI i XII.

Łatwo się dorozumieć, że znalezione stopnie Brix'a przy rozczynach soku burakowego nie odnoszą się ściśle do czystego cukru, lecz także i do ciał, które nie są cukrem, stopnie te podają zatem ilość „wszystkich ciał stałych" w soku burakowym zawartych. W celu znalezienia rzeczywistej ilości cukru w soku, używa się drugiej części soku do

b) o-z-n-a-c-z-e-n-i-a c-u-k-r-u t-r-z-c-i-n-o-w-e-g-o

z-a p-o-m-o-c-ą p-o-l-a-r-y-z-a-c-y-i.

100 cc soku burakowego odmierza się do kolbki, której szyjka ma dwie marki: na 100 i na 110 cc, dodaje ~~się~~ małą ilość eteru dla zgubienia piany i 10 cc octu ołowiowego (p. „rozczyny" przy końcu), silnie kłóci i pozostawia w spokoju przez 10-15 minut. Zamiast 100 cc można zmięszać tylko 50 cc soku z 5 cc octu ołowiowego. Jeżeliby zaś ~~przytem~~ sok burakowy nie był czystym, to soku ~~burakowego~~ odmierza się tylko 50 cc i dodaje 10 cc tj. podwójną ilość octu ołow; wynalezione przytem stopnie podwyższyć potrzeba potem nie o 1/10 lecz 1/5.

Wyjaśniony sok przesącza się przez fałdowany sączek i natychmiast polaryzuje; ażeby wyrównać rozcieńczenie sprawione przez dodanie octu ołowiowego, można polaryzować w rurze na 220 mm długiej, albo polaryzując w rurze na

200 mm. znalezioną liczbę podwyższyć o 1/10 część.

W cukrowniach używają powszechnie przyrządu polaryzującego Soleil = Ventzke = Scheibler'a, przy którym 1° stopień skręcenia przy rurze na 200 mm długiej odpowiada 0·26048 g cukru trzcinowego.

Jeżeli badany sok cukrowy (przy na 200 mm rurze) skręca o 52·8°, to ilość cukru zawartego w stu objętościach soku obrachuwuje się w następujący sposób:

$$52{\cdot}8 + 5{\cdot}28 = 58{\cdot}08 + 0{\cdot}26048 = 15{\cdot}13\,\%\ \text{obj.}$$

Aby zaś ilość cukru obrachować w odsetkach na wagę, należy tę liczbę podzielić jeszcze przez c. g. soku; jeżeli więc c. g. = 1·07397 (= 17·9° Brix'a) to sok zawiera $\left(\frac{15{\cdot}13}{1{\cdot}07397} =\right)$ 14·08% cukru na wagę.

Dla fabryk obrachowane są już odpowiednie tabele pomocnicze, podług których przy równoczesnem uwzględnianiu odnośnych c. g. wynaleść można od razu ilość cukru w % na wagę; tablice ~~obrachowane~~ podane przez Schmitz'a ~~podają~~ zawierają prócz tego jeszcze obrachowanie zmian właściwego skręcenia.

Zamiast przyrządu polaryzującego Ventzke = Soleil = Scheibler'a używać można innych przyrządów polaryzacyjnych, jednak stopnie ich s-k-a-l-i c-u-k-r-o-w-e-j mają inną wartość; i tak 1° skręcenia przy rurze na 200 mm długiej odpowiada:

0·1635 g cukru przy przyrządzie Soleil = Dubosq'a i Laurent'a,
0·1000 " " " " Wild'a.

0·752 g cukru odpowiada 1 stopniowi przy przyrządach Mitscherlich'a, Wild'a albo Laurent'a, mających k-o-l-i-s-t-ą skalę ~~(zacienionych do połowy)~~ (półcieniowych).

Przy przyrządach Ventzke-Soleil-Scheibler'a i Soleil-Dubosq'a używa się pojedyńczego j-a-s-n-e-g-o światła l-a-m-p-y, którą stawia się przed rurą w odległości 5-10 cm.; przy polarystrobometrze Wild'a i przy przyrządach półcieniowych ~~zacienionych~~ używa się zaś jednostajnego ż-ó-ł-t-e-g-o ś-w-i-a-t-ł-a, które wytwarza się przez umieszczenie chlorku sodowego w nie świecącym płomieniu lampki Bunsen'a.

17·5°C. jest c-i-e-p-ł-o-t-ą p-r-z-e-c-i-ę-t-n-ą tż. roztwory cukru o normalnych ciężarach (dla 100 cc.) skręcają przy 17·5°C. o 100° skali; jeżeli roztwory mają inną ciepłotę, potrzeba zrobić poprawkę.

Uw. Ponieważ osad powstający przez dodanie cukru ołowiowego zajmuje bardzo znaczną przestrzeń, to w kolbce po markę rozcieńczona ~~roztwór~~ ciecz cukrowa będzie mieć cokolwiek mniejszą objętość od 100 albo 50 cc, skutkiem tego jest ona więcej zgęszczona a wynaleziona potem ilość cukru przy soku burakowym jest wyższa o 0·15-0·17%, przy syrupie zaś dalej przy cukrze 2giej i 3ciej produkcyi o 25%, przy melasie wreszcie o 0·63%. Te wartości trzeba zatem odjąć od liczb wykrytych przy rozbiorze, aby otrzymać liczby odpowiadające rzeczywistości.

Do wyjaśnienia zamiast octu ołowiowego można także używać (według sposobu Scheibler'a) wodnika glinowego; wodnik glinowy nadaje się jednak więcej do usunięcia zmętnienia aniżeli do oddalenia barwików. Wodnik glinowy otrzymuje

się przez strącenie amoniakiem roztworu siarczanu glinowego lub alunu i wypuszczenie osadu aż do zniknięcia oddziaływania alkalicznego.

Jeżeli cukrowa ciecz nie wyjaśnia się dokładnie z octem ołowiowym, to równocześnie użyć można w-ę-g-l-a z kości; trzeba jednak pamiętać, że węgiel odpowiednio do swych własności pochłania równocześnie cukier w bardzo rozmaitym stosunku. Potrzeba zatem w każdym przypadku oznaczyć absorbującą moc węgla przy czystym roztworze cukru i według tego zrobić odpowiednią poprawkę; 3-6 g wysuszonego węgla z kości absorbują z roztworu zawierającego normalne ciężary cukru (p. niżej) od 0·3 do 0·5 % cukru, o tę więc ilość potrzeba potem podwyższyć otrzymane rezultaty rozbiorów.

V. Badanie buraka.

Aby odczytać na skali wprost odsetkową ilość cukru, można roki cukrowe (lub roztwory cukru) nie tylko na o-b-j-ę-t-o-ś-ć oznaczać, lecz także o-d-w-a-ż-a-ć.

W tym celu dla pojedyńczych przyrządów należy dobrać rozmaite ilości roku (normalne ciężary) a mianowicie: dla

dla sacharometru	ilość której dobrać należy w celu otrzymania 100 cc roztworu:	50 cc roztworu:
Soleil = Ventzke = Scheibler'a	26·048 g	13·024 g
Soleil = Dubosq'a	16·350 „	8·175 „

Wild'a z podziałką dla cukru . . . 10·000 g 5·175 g.

Mitscherlich'a, Wild'a i Laurent'a z podziałką tarczowatą . . . . . 15·000 „ 7·500 g.

Jeżeli te rozczyny się polaryzuje w rurce na 200 mm długiej, to 1 stopień skręcenia = 1% cukru; tylko przy ostatnich przyrządach o skali tarczowatej liczbę znalezioną potrzeba pomnożyć przez 5, aby wyszukać rzeczywistą ilość cukru w odsetkach, ponieważ u nich 15 g czystego cukru trzcinowego zawarte w 100 cc rozczynu (przy rurce na 200 mm długiej) skręcają tylko o 20°.

Soki albo rozczyny zawierające mniej cukru badać można w podwójnej albo potrójnej ilości, wyszukane jednak stopnie trzeba w takim razie podzielić przez 2 albo przez 3.

Jeżeli rozczyny polaryzuje się w rurce na 100 mm długiej, to odczytane stopnie trzeba podwoić itp.

~~Substancye~~ Ciecze badane odważa się na szalkach z n-o-w-e-g-o s-r-e-b-r-a, ponieważ wodniste płyny prawie nie przyczepiają się do nich.

Odważoną ~~substancyę~~ ciecz zlewa się do kolbki, do~~daje~~lewa odpowiednią ilość octu ołowiowego albo dodaje węgli z kości, napełnia po markę, przesącza przez suchy sączek i postępuje jak ~~powyżej~~ w sposób wiadomy.

Nie od rzeczy będzie podać na tem miejscu porównawcze zestawienie stopni kilku przyrządów polaryzacyjnych: ~~i tak~~

1° Wild'a = 4·6043° Soleil'a,

1° Soleil'a = 0·2172° Wild'a, Mitscherlich'a i Laurent'a,

1° Ventzke = Soleil = 0·3460° Wild'a, Mitscherlich'a i Laurent'a,

1° Soleil = 0·6276° Ventzke = Soleil'a,

1° Ventzke = Soleil = 1·5932° Soleil'a.

3. Oznaczenie obcych ciał tj. ciał nie będących cukrem (wody) i ilorazu czystości.

Pod nazwą „ilorazu czystości" rozumie się liczbę, która podaje wiele odsetek cukru znajduje się w 100 ciężarach substancyi otrzymanej przez wysuszenie soku. Sok burakowy jest więc tem lepszym, im wyższym jest ten iloraz i naodwrót.

Wartości podane przez areometr Brix'a albo stopnie sacharometru odczytane według c.g. uważa się zazwyczaj za ilość suchej substancyi i obrachowuje iloraz czystości według zrównania:

$$x : 100 = 14{\cdot}08 : 18{\cdot}0 \text{ albo } x = \frac{100 \times 14{\cdot}08}{18{\cdot}0} = 78{\cdot}2\,\%,$$

przyjmując, że sok cukrowy ma 18·0° Brix'a i 14·08% cukru.

Jestto jednak tylko p-o-z-o-r-n-y iloraz; aby zaś wynaleść rzeczywisty iloraz czystości, potrzeba w soku oznaczyć wprost wodę wz. suchą substancyę.

W tym celu wsypuje się do suchej, płaskiej szalki porcelanowej około 20 g odsianego wyżarzonego piasku kwarcowego, wkłada odpowiedni pręcik szklanny i odważa. Poczem dolewa się 10-20 cc soku burakowego, odważa ponownie, miesza dokładnie sok z

piaskiem i wstawia do suszarni. Jeżeliby sok nie mięszał się dobrze z piaskiem, to szalkę należy wstawić na 1/4 – 1/2 godziny do suszarni i dopiero po rozrzedzeniu się soku dobrze wymięszać i potem wysuszyć przy 105–110 °C. aż do stałego ciężaru.

Różnica powstająca po odjęciu sumy wody i cukru od liczby 100 podaje ilość ciał które nie są cukrem (obce) np. jeżeli znaleziono wody 82·42%, cukru 14·08% to

woda i cukier (82·42 + 14·08 =) 96·50% a ciała obce

(100 – 96·50 =) = 3·50

czyli rzeczywisty iloraz ~~wyrobi~~ czystości ($\frac{14·08 \times 100}{17·58}$ =) = 80·09%.

4. Bezpośrednie oznaczenie cukru w buraku cukrowym podług metody wyskokowej.

Dawniej przyjmowano, że buraki zawierają 95% – 96% soku i przez pomnożenie ilości cukru zawartej w soku przez 0·95 wz. przez 0·96 obrachowywano ilość cukru w samym buraku. Rachunek ten jest jednak zupełnie niedokładny, ponieważ ilość soku obrachowywana dawniej na 95–96% całej wagi buraków waha się w ułamkach pomiędzy 30–70%. Pojedyńczo i dokładnie oznaczyć można ilość cukru za pomocą sposobu w ostatnich czasach wprowadzonego a mianowicie przez wytrawianie w-y-s-k-o-k-i-e-m papki burakowej. Najdawniejszy sposób tego rodzaju jest

a) W-y-t-r-a-w-i-a-n-i-e p-o-d-ł-u-g metody (l-o-h-e-i-b-l-e-r'a.

W tym celu 30–40 g papki burakowej odważa się na szalce, przenosi się je bez straty do wytrawiacza (p. oznaczenie tłuszczu, str. ...), którego dno, wz. otwór ru-

ry odprowadzającej wystany jest cieńkiem suknem. Do kolbki należącej do przyrządu opatrzonej na szyjce marką na 100 cc odmierza się 75 cc bezwodnego wyskoku; częścią wyskoku spłukuje się do wytrawiacza resztki papki do szalki przyczepione i dolewa jeszcze tyle wyskoku, że powierzchnia cieczy znajduje się prawie w równej wysokości z górnym ujściem bocznej rurki, kolbkę łączy z wytrawiaczem i chłodnicą, ogrzewa wyskok albo nad małym płomieniem albo na wrzącej łaźni wodnej i wytrawia przez 1-2 godzin, aż do rozpuszczenia się całej ilości cukru.

Po ostudzeniu kolbkę odłącza się od przyrządu, dolewa odpowiednią ilość octu ołowiowego, dopełnia po markę bezw. wyskokiem, kłóci i sączy przez suchy sączek przykrywając przytem sączek szkiełkiem zegarkowem i otrzymany przesącz polaryzuje w zwykły sposób w rurce na 200 mm długiej. Znalezione stopnie skręcenia mnoży się przez 0·26048 (Soleil = Ventzke = Scheibler) albo przez 0·1635 (Soleil-Dubosq) albo przez 0·752 (przy przyrządzie ~~do~~ półcieniowym ~~rozcieńczonym~~) i wyszukuje w ten sposób ilość cukru w użytej ilości papki burakowej. Przyjąwszy, że odważyliśmy 40·50 g papki burakowej i że wyskokowy przesącz wykazał 19·2° (w przyrządzie Soleil-Ventzke-Scheibler'a) to 19·2 × 0·26048 = 5% cukru czyli 100 cz. buraka zawierać będą ($\frac{5·00 \times 100}{40·50}$ =) 12·34% cukru.

b) W-y-t-r-a-w-i-a-n-i-e w-y-s-k-o-k-i-e-m.

n-a c-i-e-p-ł-o według Tollens-Rapp-Degener'a.

Wielokrotną ilość norm. ciężarów obrachowanych dla poszczególnych przy-

rządów (str.) a zatem np. 24·068 × 2 = 52·096 g albo 52·1 g (dla przyrządu Soleil = Bentke = Scheibler'a) za pomocą maszyn posiekanej papki przenosi się bez straty do kolbki na 200 cc (marka kolbki powinna jak najniżej leżeć), x oblewa wyskokiem do 4/5 objętości kolbki. Kolbkę zatyka się szczelnie korkiem, w który wsuwa się szeroką rurkę szklanną (~~służącą jako~~ ~~w miejsce~~ zamiast chłodnicy prostopadle umieszczonej) ~~poczem~~ i ogrzewa na łaźni wodnej aż do spokojnego zagotowania się wyskoku przez 15–20 minut. Poczem kolbę zdejmuje się z łaźni, korek i rurkę spłukuje 90 % wyskokiem i bez poprzedniego ostudzania dolewa ~~się~~ do kolbki wyskoku 1 cm powyżej marki. Kolbkę ustawia się jeszcze na dwie minuty na łaźni wodnej tj. do chwili, aż bańki zaczną się do góry wznosić, treść kolbki ~~się~~ miesza, zdejmuje z łaźni, studzi na powietrzu przez 1/4 – 3/4 godziny, wstawia do wody dla sprowadzenia do ciepłoty pokojowej, dodaje 10–15 kropel octu ołowiowego, ciecz uzupełnia wyskokiem po markę, kłóci, przesącza i polaryzuje w rurce na 200 mm długiej. Przy użyciu normalnych ciężarów odczytuje się wprost odsetkową ilość cukru zawartą w burakach. Jeżeli zaś nie odważyliśmy norm. ciężaru, co czasem podług okoliczności jest uciążliwe, to ilość cukru obrachowuje się według formułki $x = \frac{26 \cdot 048 \times P}{g}$, przy P oznacza stopnie polaryzacyjne a g = użytej ilości na wagę. Nierozpuszczalny zaś rdzeń zajmuje w przybliżeniu przestrzeń 1·2 cc, liczbę więc odczytaną trzeba zmniejszyć o $\frac{198 \cdot 4}{200}$ czyli pomnożyć przez 0·994, aby znaleść rzeczywistą ilość odsetkową.

c) W-y-t-r-a-w-i-a-n-i-e w-y-s-k-o-k-i-e-m

n-a z-i-m-n-o według Stammer'a.

Ponieważ oba powyższe doświadczenia wymagają wiele czasu i przezorności, na ich miejsce zaproponował więc Stammer wytrawianie zimnym wyskokiem.

W tym celu odważa normalny albo wielokrotny ciężar, zatem 26·048 g na 100 cc dobrze roztartej papki burakowej albo 100 g papki na 386 cc w razie używania przyrządu Soleil=Ventzke=Scheibler'a na szalce z nowego srebra i spłukuje pod strumieniem 92° wyskoku przez szeroki lejek (także z nowego srebra) do kolbki zatykającej się zatyczką szklanną; poczem treść kolby skłóca się razem, odstawia kolbę na pewien czas, dodaje octu ołowiowego (2 cc przy użyciu 26·048 g papki na 100 cc albo 8 cc octu ołowiowego przy 100 g papki na 386 cc), napełnia wyskokiem po markę, kolbkę zatyka, kilka razy silnie kłóci, w nakrytym sączku przesącza ciecz całą do cylindra szklannego, skłóca jeszcze raz i polaryzuje w rurce na 200 mm długiej, po wymyciu rurki najpierwej wyskokiem a potem badanym rozczynem.

Ciecz można także doprowadzić do należytej objętości przed dodaniem octu ołowiowego, przyczem (przepuszcza ciecz) się przez metalowe sito aż do 100 cc do naczynia, które zawiera 1 cc wyskoku i 6–10 kropel octu ołowiowego, potem kłóci, przesącza do cylindra mającego szczelną zatyczkę szklanną, kłóci jeszcze raz ciecz przesączoną i polaryzuje jak powyżej. W tym wypadku do ilości odczytanej trzeba doliczyć jedną setną część.

Aby w pojedyńczych burakach, przeznaczonych na nastanie oznaczyć ilość cukru, wyskrobuje się z buraka za pomocą maszynki małą ilość papki (10-20 g) rozcieńcza wysokiem w stosunku do norm. ciężaru dla pojedyńczych przyrządów i tak 26·048: 100·6 (0·6 cc więcej na miarkę) dla przyrządu Soleil = Ventzke = Scheibler'a itd. itd.

5. Oznaczenie cukru za pomocą wagi.

Ilość cukru zawartą w burakach cukrowych oznacza się za pomocą wagi tylko w wyjątkowych wypadkach; jeżeli tego potrzeba zachodzi, użyć można w tym celu wyciągów wyskokowych przysposobionych pod N. 4 a, b i c. Te rozczyny w całości lub w pewnej tylko części pobieranej odparowywa się do wyskoku, rozcieńcza znowu wodą i ogrzewa przez ½ godziny na wrzącej łaźni wodnej, dodając poprzednio odpowiednią ilość ½ norm. HCl.

W celu rozebrania soku burakowego wlewa się do litrowej kolbki 70-80 g soku, rozcieńcza się 700 cc wody i inwertuje 40 cc ½ norm. HCl, jak powyżej wskazano; po oziębieniu zobojętnia się 38-39 cc ½ norm. KOH, do 1000 cc uzupełnia i 15-20 cc z tego rozczynu używa do oznaczenia cukru według str. . Do rozbioru użyta ilość rozczynu nie powinna zawierać więcej nad 0·245 g cukru inwertowego.

6. 1 cz. cukru inwertowego = 0·95 cz. cukru trzcinowego.

Oznaczenie cukru inwertowego obok cukru trzcinowego.

Ponieważ czysty cukier inwertowy ogrzewany sam przez się z nadmiarem rozczynu Fehling'a redukuje znacznie mniej tlenku miedziowego niż wskazuje wtedy działa na alkaliczny rozczyn miedzi zmieszany z cukrem trzcinowym, to przy oznaczaniu cukru inwertowego podług wagi x), przy takich mieszaninach (odpowie-

dnio do ilości cukru inwertowego w nich zawartego) potrzeba zrobić osobne poprawki dla liczb cukru inwertowego odpowiadających zredukowanej miedzi. A. Herzfeld w ten sposób postępuje przy cukrze burakowym zawierającym mniej niż 1% cukru inwertowego:

25 g próbki rozpuszcza się w occie ołowiowym aż do obj 100 cc; do 60 cc przesączu dodaje się węglanu lub siarkanu sodowego w celu wydalenia ołowiu i ciecz uzupełnia do 75 cc. 50 cc tej cieczy (= 10 g subst.) ogrzewa się z 50 cc rozczynu Fehling'a, zagotowuje przez 2 minuty i wydzielony tlenek miedziawy odważa jako miedź.

Następująca tabelka podaje wprost w odsetkach ilości cukru inwertowego odpowiadające znalezionej miedzi:

Miedź w mm.	% cukru inwertowego
50	0·050
100	0·300
150	0·560
200	0·847.
250	1·127

x) Jeżeli ~~nie używa się~~ unika się nadmiaru rozczynu miedziowego, czyli jeżeli postępuje się dokładnie według metody Soxhlet'a (str.), to podług doświadczeń E. Meissl'a cukier trzcinowy nie wpływa zupełnie na rozczyn Fehling'a.

E. Meissl postępując według własnej metody (str.) postawił poprawki dla mięszanin złożonych z 90–99% cukru trzcinowego i 10–1% cukru inwertowego i znalazł następujące stosunki:

Roztwory czystego cukru inwertowego		1% cukru inwertowego 99% " trzcinowego		5% cukru inwertowego 95% " trzcinowego		10% cukru inwertowego 90% " trzcinowego	
Cu mg	cukier inwertowy mg	Cu mg	cukier inwertowy mg	Cu mg	cukier inwertowy mg	Cu mg	cukier inwertowy mg
96	50	131·5	50	103·2	50	98·0	50
142·9	75	182·0	75	153·6	75	146·0	75
188·9	100	230·0	100	203·3	100	192·7	100
233·2	125	287·5	125	249·0	125	238·2	125
276·8	150	323·6	150	293·4	150	284·0	150
318·9	175	370·8	175	337·0	175	327·8	175
360·3	200	417·3	200	379·3	200	371·1	200
400·1	225	—	—	420·1	225	409·2	225
428·2	245	—	—	439·7	245	436·1	245

E. Wein obrachował większe tablice dla ilości cukru inwertowego odpowiadających każdemu pojedyńczemu ciężarowi miedzi. (E. Wein, Tabellen z. quan. Bestimmung d. Zuckerarten. Stuttgart. 1885.)

7. Oznaczenie ilości miazgi wz. ilości soku.

a) P-r-z-e-z w-y-m-y-c-i-e p-a-p-k-i b-u-r-a-k-o-w-e-j.

20 g jednostajnej grubszych cząstek nie zawierającej papki odważa się na szalce nowego srebra, przenosi ją do kubka szklannego, oblewa 400 cc wody i miesza przez 20–25 minut. Potem ściąga się ciecz z nad osadu za pomocą pompy wodnej w ten sposób, że do kubka wstawia się lejkowato wyciągnięta rurkę szklanną, której lejkowate zakończenie na 1·5 cm szerokie zatyka się delikatnym wojłokiem (flanelowym). Skoro pozostałość w kubku będzie dostatecznie suchą, nalewa się na nią nową ilość wody i tę czynność tyle razy powtarza, jak długo woda jeszcze wyciąga części rozpuszczalne.

Wreszcie przenosi się osad na poprzednio wysuszony i odważony sączek, ostrókuje na sączek części przylegające do wojłoka, wymywa przez pewien czas gorącą wodą, nakoniec 2–3 razy wyżokiem, osad na sączku będący suszy początkowo przy miernej ciepłocie, potem dokładnie przy 100–110° C., waży i spopiela. Ciężar popiołu (po odciągnięciu od niego ciężaru popiołu sączka) odejmuje się od całej wagi suchego osadu i resztę wstawia w rachunek jako miazgę nie zawierającą popiołu.

Przyjąwszy, że papka burakowa ważyła 20 g i wydała 0·889 g suchej pozostałości a w tem 0·017 g popiołu, to ilość miazgi wynosi (0·889 − 0·017 =) 0·872 g po- czyli 4·38 %; zatem w buraku jest (100 − 4·38 =) 95·62 % soku.

b) Określenie obwodowe.

Można także oznaczyć ilość substancyi suchej z buraka i ilość suchej substancyi z soku i z tych liczb obrachować dopiero ilość soku w buraku według wzoru $x = \frac{100(100-a)}{100-b}$, przyczem a = ilości suchej substancyi z buraka, a b = ilości suchej

substancyi z soku.

Metoda ta jednak jest więcej nieczuła i mniej dokładna, bo sok burakowy zawierający więcej cukru daje się wysuszyć tylko z wielką trudnością.

II. Sok cienki, sok gęsty, syropy, melasa, cukier surowy, woda wysładzinowa i tuf odpadkowy.

1. Oznaczenie cukru.

Sok cienki rozbiera się dokładnie w ten sam sposób jak i sok burakowy. Przy rozbiorze gęstego soku, syropu, melasy i cukru surowego odważa się albo ciężar normalny (por. str.) albo też rozcieńcza się je i zawartość cukru obrachowuje w sposób wiadomy.

Przyjąwszy, że 12·121 g syropu rozpuściliśmy w 50 cc wody i przesączywszy w rurce na 200 mm długiej spolaryzował w przyrządzie $\frac{B}{V} = \frac{J}{S} = \frac{S}{J}$ 75·6°, to skoprze te odpowiadają (75·6 × 0·13024 =) 4·846 cukru czyli w odsetkach: 12·121 : 4·846 = 100 : x, x = 81·2%. Przy rozcieńczeniu na 100 cc zamiast na 50 cc należy pomnożyć przez 0·26048 zamiast przez 0·13024, przy tem rozcieńczeniu bowiem wynajduje się tylko połowę skręcenia.

Dalej, jeżeli 25·5 g m-e-l-a-s-y rozpuści się w gorącej wodzie, po oziębieniu wyjaśni octem ołowiowym, do 250 cc rozcieńczy a przyrząd wyżej wspomniany spolaryzuje 18·1°, to roztwór zawiera w 50 cc (18·1 × 0·13024 =) 2·3573 g melasy, a ona zawiera:

(5·1 : 2·3573 = 100 : x, x =) 46·2% cukru.

Jeżeli się zaś sprowadzi rachunek do 100 cc, to stopnie skręcenia trzeba pomnożyć przez 0·26048; gdy jednak 100 cc roztworu zawierają (25·5 × $\frac{2}{5}$ =) 10·2 g melasy, to wynik rachunku w odsetkach wypadnie tak samo.

Wody wysłodzinowe (z sączków, dyfuzerów i osmozerów itd) zawierają bardzo małe ilości cukru i dlatego przed polaryzacyą należy je z kilku kroplami roztworu węglanu sodowego albo mleka wapiennego podparować tj. zagęścić na łaźni wodnej. Przyjąwszy, że 500 cc ługu wysłodzinowego zagęszczonych zostało do 50 cc, potem spłukanych do kolbki i wyjaśnionych kilku kroplami octu ołowiowego, uzupełnionych do 100 cc i że przesącz w przyrządzie S = R (= V) S. spolaryzował 2·6°, to 100 cc zawierają (2·6 × 0·26048 =) 0·68 g cukru, zatem woda wysłodzinowa zawiera

(500 : 0·68 = 100 : x, x =) 0·14 % cukru.

Ług odpadkowy pozostały po czyszczeniu cukrzanu wapna bada się w następujący sposób na cukier: 50 cc tej cieczy zobojętnia się kwasem octowym, nadmiar zaś kwasu zobojętnia się przez dodawanie kroplami roztworu węglanu sodowego, aż powstawać zacznie trwały osad węglanu wapniowego, poczem zlewa i spłukuje do kolbki na 100 cc, wyjaśnia octem ołowiowym i dolewa wodą po markę. Jeżeli się przyjmie, że przesącz w przyrządzie S = R (= V) S. spolaryzował 5·6° i równoczesne zbadanie c.g. wykazało 1·0426, to (5·6 × 0·26048 =) 1·4587 g znajduje się w 100 cc do połowy rozcieńczonego ługu; zatem pierwotny ług zawiera (1·4587 × 2 =) 2·9174 % cukru na obj., albo (2·9174 : 1·0426 =) 2·80 % cukru na wagę.

Przy używaniu innych przyrządów polaryzacyjnych podstawia się przy obrachowaniu wartości odpowiadające stopniom ich skręcenia.

2. Oznaczenie cukru trzcinowego obok cukru inwertowego.

Stopnie skręcenia nie wykazują zawsze samego cukru trzcinowego przy produktach pośrednich, szczególniej przy produktach późniejszych, powstających przy przerabianiu melasy; te ciała zawierają bowiem dość znaczne ilości połączeń o innej a jak cukier inwertowy o przeciwnej zdolności skręcenia. Mimo, że w praktyce, w cukrowniach ilość cukru mierzy się pojedyńczo według stopni skręcenia, to przecież wspomnieć wypada, w jaki sposób znaleść można r-z-e-c-z-y-w-i-s-t-ą i-l-o-ś-ć c-u-k-r-u przy pomocy polaryzacyi obok cukru inwertowego i innych inwertujących się ciał.

W tym celu mianowicie potrzeba polaryzować przed i po inwertowaniu przy pewnej oznaczonej ciepłocie (T) i wstawić zmniejszenie się skręcenia (S) inwertowaniem spowodowane w formułkę Elerget'a: (R = poszukiwanej ilości cukru)

$$R = \frac{100 \times S}{144 - (0{\cdot}5 \times T)}$$

Podczas doświadczenia ~~W tym celu~~ odważa się norm. ciężar produktu cukrowego, zatem 13·024 g, rozpuszcza do 50 cc dla przyrządu polaryzującego $S = \cancel{R}\,V = S$. i roztwór ten polaryzuje po wyjaśnieniu w sposób zwyczajny.

Na taką samą ilość substancyi nalewa się 50 cc wody w kolbce na 100 cc

dodaje 5 cc ch. cz. zgęsz. HCl, ogrzewa na łaźni wodnej przez 15–30 minut do 67–70° C., ostudza cokolwiek, przesyca miernie roztworem węglanu sodowego, zakwasza ponownie kwasem octowym, ostudza zupełnie do początkowej ciepłoty, uzupełnia wodą po markę b-e-z klarowania octem ołowiowym, miesza, przesącza i polaryzuje.

Przyjąwszy że produkt późniejszy przed inwertowaniem spolaryzował w przyrządzie $S = \underline{V} = S. + 93{\cdot}4°$, po inwertowaniu zaś $-15{\cdot}00$, to ostatnie skręcenie w skutek rozcieńczenia z 50 cc na 100 cc. potrzeba pomnożyć przez 2, całe więc zmniejszenie skręcenia wynosi $(93{\cdot}4 + 15 \times 2 =)\ 123{\cdot}4°$; jeżeli zaś roztwór posiadał ciepłotę 17°, to rzeczywista ilość cukru trzcinowego według powyższej formułki wynosi:

$$\left(R = \frac{100 \times 123{\cdot}4}{144 - (17 \times 0{\cdot}5)} = \frac{12340}{135{\cdot}5} =\right)\ 91{\cdot}1\%.$$

Przy małych ilościach cukru inwertowego w produktach fabrycznych oznacza się cukier inwertowy według str. i polaryzuje soki jak zazwyczaj, jednak bez wyjaśniania octem ołowiowym. Ponieważ 1 cz. cukru inwertowego (przy 17°5°) podnosi optyczne działanie o 0·84 cz. cukru trzcinowego, to znalezioną ilość cukru inwertowego potrzeba pomnożyć tylko przez 0·34 i liczbę tę dodać do wartości skręcenia, aby otrzymać rzeczywistą ilość cukru trzcinowego.

Jeżeli się przyjmie, że produkt późniejszy skręca o 88·7° i że znaleziono cukru inwertowego 0·59%; zatem lewozwrotne działanie tego cukru inwertowego zataiło $(0{\cdot}59 \times 0{\cdot}34 =)\ 0{\cdot}20\%$ cukru trzcinowego, to rzeczywista ilość cukru trzcinowego wynosi $(87{\cdot}7 + 0{\cdot}2 =)\ 88{\cdot}9\%$.

3. Oznaczenie rafinozy.

W podobny sposób jak cukier inwertowy oznacza się (podług R. Creydt'a) przed i po ~~polaryzowaniu~~ inwertowaniu (także i r-a-f-i-n-o-z-a ($C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$), która się tworzy przy odcukrowaniu melasy za pomocą stroncyany.

A. Herrfeld doświadczenie to ujął w następującą formę:

Pół normalnego ciężaru (mianowicie 13·024 g dla S = B = S.) produktu cukrowego zawierającego rafinozę rozpuszcza się w 75 cc wody w kolbce na 100 cc i ogrzewa z 5 cc HCl (o 38·8% HCl) przez 7½–10 minut przy 67–70° C. Po ostudzeniu, napełnieniu kolbki po markę i wyjaśnieniu za pomocą węgli z kości albo węgli z krwi wymytych kwasem solnym przystępuje się do obserwacyi przy 20° C.

Do obrachowania wyniku rozbioru służą dwie następujące formułki:

$$C = \frac{0{\cdot}5188\,P - J}{0{\cdot}845} \quad i \quad R = \frac{P - C}{1{\cdot}85},$$

przyczem C oznacza cukier,

P " bezpośrednią polaryzacyę

J " polaryzacyę po inwertowaniu dla całego normalnego ciężaru z odwróceniem znaku,

R " rafinozę.

(Formułki te, jak również tablice i pouczenie podane jest w rozporządzeniach wykonawczych do ustawy cukrowniczej z d. 9 (VII 1887.).

B. Tallen uważa następującą formułkę za więcej odpowiednią:

$$C = \frac{0{\cdot}5182\,P - J}{0{\cdot}8448},$$

T. Breyer przystosował powyższą metodę do rozmajtych stanów ciepłoty.

Jeżeli w produktach badanych na zawartość rafinozy znajduje się 2 lub więcej % cukru inwertowego, to ta metoda nie prowadzi do stanowczych wyników. Aby zaś i w tych wypadkach wykrycie umożliwić, oznaczać należy (według J. Wortmann'a) najpierwej cukier inwertowy za pomocą rozczynu Fehling'a, w rachunek wstawić lewe skręcenie (należące do cukru inwertowego) i obrachować ilość według rozszerzonych formułek podanych w Chem. Ztg. 1889. str. 559.

J. W. Günning dodaje do produktów cukrowych zawierających rafinozę najpierwej alkoholu metylowego, w którym się rafinoza rozpuszcza i bada rozczyn zawierający rafinozę (po oddaleniu alkoholu metylowego) przed i po inwertowaniu.

4. Oznaczenie wody.

Na płaską porcelanową parowniczkę wsypuje się 20-25 g wyżarzonego piasku kwarcowego i odważa wraz z małym pręcikiem szklannym; na piasek daje się odpowiedni produkt cukrowy (syrupu lub melasy 4+5 g, soku gęstego 8-10 g soku cieńkiego itp. znacznie więcej) i waży ponownie; soki cieńkie miesza się wprost z piaskiem, melasę wstawia się pierwej na 15-30 minut wz. na tak długo do suszarni ogrzanej do 100° C, dopóki nie stanie się cieklejszą i nie wymiesza się dokładnie z piaskiem. Poczem mięszaninę wysusza się w suszarni przez 4-6 godzin przy 105-110° C., waży po ostudzeniu i wysusza ponownie przez ½-1 godzinę aż do stałego ciężaru.

Najdokładniej jednak oznaczyć można ilość wody znajdującą się w podobnych mieszaninach przez wysuszenie w próżni przy 100° C.

5. Oznaczenie popiołu.

Oznaczenie popiołu w cieczach zawierających cukier trwa bardzo długo; ciecz taką potrzeba najpierwej podparować, potem zwęglić, węgiel wyługować wodą i następnie przy pomocy tlenu do reszty spalić; por. str.

Albo też pospieszniej (według Scheibler'a) w ten sposób, że odważa się cukrową ciecz (w ilości odpowiadającej około 3 g suchej substancyi) na płatku platynowym, wysuszą, zwilża dokładnie czyst. ch. cz. kwasem siarkowym, potem ogrzewa przez parę minut nad wielkim płomieniem i nakoniec spala do białości w piecu muflowym.

Ponieważ pozostałość cukrowa zmieszana z kwasem siarkowym bardzo się wzdyma, tak, że masa zwęglona wydostaje się nawet po za brzegi płatki, potrzeba więc płatkę wraz z trójnożnikiem postawić na dobrze wywalcowanym kawałku gładkim papierze, aby można było przedostające się cząstki na nowo przez rzucić napowrót do płatki.

Z otrzymanej ilości popiołu odejmuje się 10%. Co do oznaczenia pojedyńczych składników popiołu por. str.

6. Oznaczenie barwy.

Do oznaczenia barwy różnych cukrowych fabrycznych przetworów

a także w celu oznaczenia odbarwiającej siły węgla z kości służy kolorymetr Stamer'a fig 136, który według opisu Stammer'a składa się:

1. z szerokiej rury I. w którą nalewa się badanego soku. Jest ona u góry otwarta, u dołu zamknięta taflą szklanną z boku zaś rozszerzoną dla wygodniejszego nalewania i wylewania cieczy badanej. Do statywy przymocowaną jest dwoma śrubami ułatwiającemi jej odejmowania w celu wyczyszczenia.

2. z rury III., służącej do mierzenia, u dołu zamkniętej również taflą szklanną; porusza się ona wewnątrz rury I.

3. z rury II., połączonej stale z rurą III, u dołu otwartej, u wierzchu nakrytej szkłem zabarwionem. U dołu jest na stale przymocowaną za pomocą 2 pierścieni, u góry jest wolna i daje się poruszać w kierunku poziomym wraz z rurą, płytą i całem dalszem urządzeniem. Indikator umieszczony wraz z skalą na tylnej ścianie przyrządu wskazuje w milimetrach i częściach ich stopień o jaki rura została posuniętą.

Szkło barwne składa się z dwóch z sobą połączonych płytek szklannych; zabarwienie wywołane przez to szkło jest barwą normalną i przy tym przyrządzie oznaczone jest liczbą 100. Prócz tego szkła dodane są do przyrządu jeszcze dwa inne szkła, których używa się zamiast szkła normalnego przy cieczach bardzo jasnych lub bardzo ciemnych. U dołu przyrządu znajduje się matowe białe zwierciadło, które ustawione pod odpowiednim kątem rzuca od dołu jednostajnie

rozszczepione światło do rur i do okularu V znajdującego się nad rurami. Okular składa się z przyrządu optycznego, przy pomocy którego widzieć można oba równo lub nierówno zabarwione pola widzenia jako dwa bezpośrednio stykające się półkola (jak przy przyrządzie polaryzacyjnym); nastawienie przyrządu jest przez to dokładniejszem i nader ułatwionem. Przy przyrządzie pojedyńczej konstrukcyi okular nie ma tego przyrządu optycznego; porównywane barwy występują u niego jako dwa obok siebie leżące koła.

Przyrząd ustawia się w ten sposób ku światłu i ~~nastawia~~ zwraca zwierciadło pod takim kątem, ~~że~~ aby po wyjęciu szkła barwnego podczas patrzenia przez okular pole widzenia obu rur ~~jest~~ było zupełnie jasnem. Poczem wkłada się szkło barwne w osadę na rurze II i nalewa do rury I tej cieczy, której zabarwienie ma być oznaczonem. Ciecz badana musi być zupełnie jasną; (dlatego dla usunięcia przypuszczalnego zmącenia przesącza się ją przez podwójny sączek) szkła u rur I i III są bardzo szczelnie osadzone (przed zaśrubowywaniem można jeszcze każdą osadę natrzeć łojem. Poczem przesuwa się połączone z sobą rury (I i II) o tyle, że barwa warstwy cieczy znajdującej się pomiędzy dwoma szkłami (rury I i II) odpowiada barwie szkła zabarwionego. Punkt 0 skali jest wtenczas, gdy bezpośrednio z sobą stykające się szkła stanowiące dna rury I i III, ponieważ jednak przy rurze trzeciej znajduje się oprawa (pierścień) metalowa, która uniemożliwia zetknięcie się szkieł, tem samem więc przyrządu nie można nigdy doprowadzić do punktu 0. Prócz tego przy zaśrubowywaniu rur potrzeba wkładać

Fig. 136 kolorymetr Hammer'a.

gumowy pierścień pomiędzy szkłko i pierścień metalowy (nie pomiędzy szkło i rurę), który (tj. gumowy) powinien być tak cieńki, aby grubości jego nie potrzeba było uwzględniać.

Stan rury III czyli wysokość warstwy cieczy podaje skala umieszczona na tylnej ścianie przyrządu. Przy ocenianiu barwy cieczy dobrze jest przeprowadzić kilka obserwacyi z jedną i tą samą cieczą i z otrzymanych wyników obrachować liczbę pośrednią.

Ponieważ barwa cieczy zależy w odwrotnym stosunku do grubości warstwy, jaka jest potrzebna, aby wywołać pewną skalę barwy, która się oznacza liczbą 100, to stopień nabarwienia cieczy wykrywa się, jeżeli liczbę 100 podzieli się przez liczbę odczytanych mm. Hammer obrachował następującą tablicę, która podaje wprost liczbę barwy odpowiadającą danej liczbie mm, w obec czego zbytecznemi zdają się dalsze obrachowania.

mm	barwa	mm	barwa	mm.	barwa	mm.	barwa	mm.	barwa	mm	barwa	mm	barwa	mm	barwa
1.	100·00	15	6·67	29	3·54	43	2·33	57	1·37	71	1·41	85	1·18	98	1·02
2.	50·00	16	6·25	30	3·33	44	2·27	58	1·72	72	1·39	86	1·16	99	1·01
3.	33·33.	17	5·88	31	3·23	45	2·22	59	1·69	73	1·37	87	1·15	100	1·00
4.	25·00	18	5·55	32	3·13	46	2·17	60	1·67	74	1·35	88	1·14	110	0·91
5.	20·00	19.	5·26	33	3·03	47	2·13	61	1·64	75	1·33	89	1·12	120	0·83
6.	16·67	20	5·00	34	2·94	48	2·08	62	1·61	76	1·32	90	1·11	130	0·77
7.	14·29	21	4·76	35	2·86	49	2·04	63	1·59	77	1·30	91	1·10	140	0·71
8.	12·50	22	4·55	36	2·78	50	2·00	64	1·56	78	1·28	92	1·09	150	0·67
9	11·11	23	4·35	37	2·70	51	1·96	65	1·54	79	1·27	93	1·08	160	0·63
10	10·00	24	4·17	38	2·63	52	1·92	66	1·52	80	1·25	94	1·06	170	0·59
11	9·09	25	4·00	39	2·56	53	1·89	67	1·49	81	1·24	95	1·05	180	0·56
12	8·33	26	3·85	40	2·50	54	1·85	68	1·47	82	1·22	96	1·04	190	0·53
13.	7·69	27.	3·70	41	2·44	55	1·82	69	1·45	83	1·20	97	1·03	200	0·5
14	7·14	28	3·67	42	2·38	56	1·79	70	1·43	84	1·19				

Czyszczenie przyrządu jest bardzo łatwe. Jeżeli przeprowadza się kilka oznaczeń jedno po drugiem, to dostatecznem jest po wylaniu pierwszej cieczy przepłukać naczyńko cieczą przeznaczoną do następnego badania. W innym przypadku rozluźnia się łub

znajdujące się przy pierścieniach, które łączą rurę III z rurą II. wysuwa rurę II i III i czyści polem w znany sposób ~~rurę I jakoteż i III~~ obie rury tj. I i III.

W celu przeprowadzenia doświadczenia rozpuszcza się z danego gatunku cukru (wz. z soku zawierającego cukier) (po oznaczeniu w nim ilości cukru zapomocą polaryzacyi) np. 20 g albo więcej na 100 cc i oznacza barwę w opisany już sposób; obrachowaną lub w tabeli wynalezioną liczbę sprowadza się do 100 cz. czystego cukru.

Przyjmując że 20 g 90·5% cukru surowego ~~rozpuszczonego~~ do 100 cc w rurce wymagała podniesienia do 16 mm, aby pole widzenia ~~tuby~~ miało jednakową moc, to barwa jej $\left(\frac{100}{16{\cdot}0} =\right) = 6{\cdot}25$

Ponieważ zaś 20 g użytego cukru surowego zawierają ~~czystego cukru~~ (100 : 90·5 = 20 : X, X =) 18·1 g czystego cukru, to liczba barwy odnośnie do 100 cz. czystego cukru wynosi (18·1 : 6·25 = 100 : x, x =) 34·5, która to liczba wyraża barwę badanego cukru surowego dla 100 części w nim zawartego czystego cukru.

7. Oznaczenie czystości wz. wydajności.

Jeżeli się doda ilość wody, cukru i popiołu w przetworach fabrycznych cukier zawierających i sumę tych ilości odejmie do 100, to pozostała różnica wyraża „o-r-g-a-n-i-c-z-n-e z-a-t-a n-i-e-c-u-k-r-o-w-e."

C-z-y-s-t-o-ś-ć czyli i-l-o-r-a-z obrachowuje się odnosząc ilość cukru do stu części przeźroczystej suchej substancyi.

Pod w-y-d-a-j-n-o-ś-c-i-ą, w-y-d-a-t-k-i-e-m albo w-a-r-t-o-ś-c-i-ą r-a-f-i-n-a-

c-y-j-n-ą (przy cukrze surowym) rozumie się liczbę, która podaje jak wiele krystalicznego cukru przy rafinacyi wydobyć można z cukru surowego.

Przyczem przyjmuje się jednak że 1 cz. na wagę w cukrze surowym zawartych r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-y-c-h soli (wyjąwszy piasek itp.) przeszkadza wykrystalizowaniu się 5 cz. na wagę cukru trzcinowego i przeprowadza je do melasy.

W celu oznaczenia rozpuszczalnych soli rozpuszcza się 20-30 g cukru surowego w wodzie; przesącza, przesącz uzupełnia do 200 cc., połowę podparowywa w płaskiej porcelanowej parowniczce do suchości i spopiela w sposób podany pod 5 str.

Przyjąwszy, że cukier surowy zawiera 95% cukru i 1·26% rozpuszczalnych soli, to przeszkadzają one wykrystalizowaniu się (1·26×5 =) 6·30%, wydatek cukru badanego wynosi zatem (95·0 − 6·30 =) 88·7%.

Przyjmuje się także że ~~cukier inwertowy~~ c-u-k-i-e-r i-n-w-e-r-t-o-w-y tworzy melasę tz. że zmniejsza wydatek; jest zaś przyjętym zwyczajem w handlu wywozowym, że ilość znalezionego cukru inwertowego mnoży się przez 2 i otrzymaną ilość odejmuje się od ilości wypolaryzowanej.

Nie jest to jednak rachunek dokładny; Stammer proponuje zatem, aby ilość wody i cukru odjąć od 100 i ilość „ciał niecukrowych" (z różnicy) pomnożyć przez stosunek melasy, jaki wykazują rozbiory melasy w odnośnych cukrowniach. Np. jeżeli odnośna cukrownia znalazła stosunek melasy na 1·6 a cukier surowy ~~zawiera~~ zawierał 2% wody, 95% cukru i odpowiednio do tego 3% ciał obcych to t-e-o-r-e-t-y-c-z-n-y w-y-d-a-t-e-k (95 − [1·6×3·0]

=) = 90·2%. Jeżeli zaś stosunek melasy podniesie się o 1, zatem aż do 2·6, to otrzyma się w przybliżeniu r-z-e-c-z-y-w-i-s-t-y wydatek a mianowicie (95 − [2·6 × 3·0] =) 87·2%.

W miejsce tego mniej więcej dowolnego sposobu podał C. Scheibler metodę polegającą na r-o-z-b-i-o-r-z-e, według której można wprost z całą dokładnością oznaczyć liczbę wydatku. Bliższe wyjaśnienie znajduje się w: Frühling und Schulze's Anleitung etc.

III. Wapno połączone z melasą, cukrzan wapna, cukrzan strontu.

Pod wapnem melasowem rozumie się nieczyszczony, surowy cukrzan pod cukrzanem wapna i cukrzanem strontu oczyszczone przetwory. Sposób ich badania jest całkiem jednakowy.

1. Oznaczenie ciężaru gatunkowego.

W razie potrzeby ciężar gat. oznacza się w piknometrze (str.).

2. Oznaczenie cukru.

10–20 g mleka wapiennego z cukrem wz. cukrzanu strontu (albo także pół normalnego ciężaru cukrzanu wapna) rozrabia się z małą ilością wody, dodaje kwasu octowego w słabym nadmiarze, nadmiar jego zobojętnia ~~się~~ rozczynem węglanu sodowego w nadmiarze, tak aby ciecz trwale mętną pozostała. Ciecz zlewa i spłukuje (się) do kolbki na 100 cc, wyjaśnia octem ołowiowym, ~~na~~ uzupełnia po markę, przesącza i polaryzuje. Jeżeli przesącz jest jeszcze żółtym, dodaje się jeszcze węgli z kości, dla których robi się równocześnie poprawkę (str.).

Stammer dodaje do mleka wapiennego z cukrem kwasu rozolowego jako ukaziciela i zobojętnia dokładnie kwasem octowym; obojętne rozczyny są po większej części wprost do użycia w przyrządach ~~o połowicznem zacienieniu~~ półcieniowych; przy innych przyrządach dodaje się jeszcze małą ilość octu ołowiowego.

3. Oznaczenie wapna.

2–10 g cukrzanu rozrabia się z gorącą wodą (z 150 cc), dodaje fenolftaleiny lub kwasu rozolowego jako ukaziciela i miareczkuje aż do oddziaływania alkalicznego norm. kwasem ~~octowym~~ azotowym albo norm kwasem solnym; 1 cc norm. kwasu azotowego odpowiada 0·028 g wapna albo 0·05175 g stroncyany.

Przy cukrzanie strontu rachunek przeprowadza się zwykle na krystaliczny wodnik strontowy ($Sr(OH)_2 + 8H_2O$); 1 cc norm. HCl odpowiada 0·13275 wodnika strontowego; z tego powodu 750 cc normalnego kwasu rozcieńcza się do 1000 cc, a 1 cc ~~zatem~~ w ten sposób rozcieńczonego kwasu = 0·09934 g czyli okrągło 0·1 g krystalicznego wodnika strontowego.

4. Oznaczenie czystości.

Pod czystością cukrzanu wapna albo wapna strontowego rozumie się ilość cukru zawartą w 100 częściach suchej reszty pozostałej po wydzieleniu wapna.

W celu oznaczenia czystości potrzeba najpierwej wydzielić wapno. W tym celu poleca Stammer zobojętnić rozczyn przy zastosowaniu pewnych ostrożności — ch. cz. rozcieńczonym kwasem fosforowym (przy dokładnem zobojętnieniu żółta

barwa cieczy przechodzi w brudno szarą), przesączyć ciecz przez fałdowany sączek, wypolaryzować i wreszcie w przesączu oznaczyć ilość wody.

Zamiast wydziela się jednak wapno przez wprowadzenie kwasu węglowego do kolby, w której znajduje się cukrzan (około 200–300 g) i przez ogrzewanie cieczy nasyconej CO_2 przez dłuższy czas na łaźni wodnej; potem ciecz odsącza się od wydzielonego węglanu wapniowego (= nasycony sok) i oznacza w nim według sposobu opisanego na str. ilość wody, cukru i popiołu; różnica wypadająca po odjęciu tych ilości do 100 podaje organiczne ciała niecukrowe.

W popiele przesączu odróżnia się popiół zawierający wapno i popiół zawierający alkalia. Po wysuszeniu pewnej części przesączu, spala się pewną część pozostałości przy ciemno czerwonym żarze, węgiel wyługowuje się wodą i po wysuszeniu spala zupełnie, pozostałość ługuje jeszcze raz wodą, suszy, żarzy i waży do rachunku jako popiół „wapnisty". Wyciągi wodne przesączone zlewa się razem, w szalce platynowej na łaźni wodnej podparowywa do suchości, mocno wyżarza i waży jako „sole alkaliczne".

Zestawienie znalezionych wyników przy rozbiorze nasyconego soku może być następujące:

	w 100 cz. soku:	w 100 cz. suchej substancyi:	na 100 cz. cukru przypada:
	%	%	%
woda	73·20	—	—

cukier	22·80	85·10 (iloraz czystości.)	—
popiołu alkalicznego	1·11	4·14	4·87
" wapnistego	0·52	1·94	2·28
organicznych ciał obcych	2·37	8·82	10·39.

IV. Szlam osiadowy, szlam wytłoczynowy.

Zawierają one zawsze mniejsze lub większe ilości cukru, tak niepołączonego jak też i w połączeniu z wapnem.

Sposób, jaki w cukrowniach stosują przy wykrywaniu ilości cukru, polega na tem, że z pośredniej próbki odważa się norm. ciężar (zatem 26·048 g dla przyrządu S = ~~B~~ V (= P. str.), rozrabia wodą, spłukuje do kolbki na 100 cc, wyjaśnia octem ołowiowym i po dopełnieniu po markę dokładnie miesza, przesącza i przesącz polaryzuje w rurce na 200 mm długiej.

Albo też do rozrobionej z wodą papki dodaje się tak długo zgęsz. kwasu octowego, aż masa pienić się zacznie od wywiązującego się CO_2 i rozłożoną zostanie cała ilość wapna cukrowego; otrzymany przesącz polaryzuje się jak powyżej, przyczem zupełnie nie rozkłada się ~~zupełnie~~ w cieczy węglanu wapniowego zawartego.

Albo też w pewnej ilości szlamu oznacza się (według Scheibler'a) wodę, w drugiej części rozkłada się cukrzan wapna suchym CO_2 a mianowicie 50 g szlamu wlewa się do obszernej litrowej kolby, dodaje pewną ilość wody na wagę, przez ciecz wśród ciągłego mięszania przeprowadza się s-u-c-h-y CO_2, dopóki nie rozłoży się cała i-

ilość cukrzanu wapna. Poczem ciecz przesącza się przez suchy sączek, do przesączu dodaje 1/10 objętości octu ołowiowego (razem do 50 cc 5 cc octu a do 100 cc 10 cc octu) i polaryzuje. Jeżeli więc szlam zawiera np. 45% wody (razem 50 g szlamu = 22·5 g wody) i do rozcieńczenia użyto 232·5 wody, to cała ilość wody = 254·5 g; jeżeli dalej polaryzacya w przyrządzie $\underline{S} = \underline{B} = \underline{S}$. wykazała 2·8°, razem przy uwzględnieniu dodatku octu ołowiowego (2·8 + 0·28 =) 3·08°, to 100 cc roztworu zawierają (3·08 × 0·26048 =) 0·8022 g cukru, a 254·5 cc cieczy zawierają $\left(\frac{254{\cdot}5 \times 0{\cdot}8022}{100} =\right)$ 2·04 g cukru, czyli że 50 g użytego (do rozbicia) szlamu zawiera (2·04 × 2 =) 4·08% cukru w 100 szlamu.

V. Wytłoczone krajanki, wycisku itd.

Wytłoczone krajanki, wycisku itd. rozbiera się w ogólności jak pierwotne krajanki wł. jak pierwotną papkę, tylko do wyskokowych wyciągów używa się odpowiednio większych ilości tych ciał ze względu na mniejszą ilość cukru.

Stammer poleca następujący pojedyńczy sposób: Dowolną ilość masy rozprawia się dowolną ilością octu ołowiowego, miesza dokładnie, przesącza i przesącz zupełnie jasny polaryzuje w rurze na 400 mm długiej. Przez pomnożenie stopni polaryzacyjnych liczbą 0·13 (w przyrządzie $\underline{S} = \underline{B} = \underline{S}$.) otrzymuje się ilość cukru w odsetkach zawartą w soku w krajankach. Małej ilości dodanego octu ołowiowego można po większej części nie uwzględniać, w razie konieczności podwyższa się tylko odczytaną ilość stopni o 1/10 ich. itd.

W celu przerachowania % cukru zawartych w soku z krajanek na same kra-

janki, należy pomnożyć całą ilość odsetek soku przez 0·9, podczas gdy obrachowanie skrady na burakach wymaga, aby uwzględnić słomnek wyługowanych krajanek do buraków i do ilości soku i wody znajdujących się w krajankach. Obydwa obrachowania można łatwo w każdej cukrowni przeprowadzić. Skradę na burakach obrachowuje się mnożąc razy ilość soku z krajanki przez 0·75.

Co do oceniania wartości wyługowanej krajanki jako paszy por. str. ~~246~~.

VI. Węgiel z wywarów i Tug (: jako nawóz itp. :).

a) węgiel z wywarów.

Wywary pozostające przy przerabianiu melasy dostarczają kr. węgli z wywarów a to przez wysuszenie wywarów i ogrzewanie kruchej pozostałości aż do zupełnego zwęglenia.

Węgiel wywarowy przyciąga wodę bardzo szybko, co uwzględnić potrzeba przy braniu i przechowywaniu próbki. Służy on do wyrabiania soli potaszowych; wartość więc jego należy przeważnie od ilości potasu w kr. z węglanu potaszowego.

Ponieważ węgiel wywarowy zawiera prócz węglanu potaszowego także węglan sodowy, to ilości węglanu potaszowego nie można obrachować z ilości kwasu węglowego, lecz mniej niż z ilości potasu, bo potas połączonym jest nie jedynie z chlorem, kwasem siarkowym itp. Zatem prawie w każdym wypadku przeprowadzić należy dokładny rozbiór.

1. W-o-d-a. 10 g ciała wysuszka się przy 105–110° C. aż do stałego ciężaru

2. K-w-a-s w-ę-g-l-o-w-y (por. przy marglu. Str. ~~105~~).

3. C-i-a-ł-a w w-o-d-z-i-e n-i-e-r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-e. 20 g ciała i 200 cc wody ogrzewa się przez pewien czas na łaźni wodnej, sączy przez poprzednio wysuszony i odważony sączek do kolbki litrowej i pozostały węgiel omywa na sączku dostateczną ilością wody gorącej. Pozostałość na sączku wysusza się przy 105–110° C. i odważa jako pozostałość nierozpuszczalną.

4. Badanie rozczynu wodnego. Ostudzony przesącz uzupełnia się wodą aż do 1000 cc i używa do oznaczenia:

a) c-h-l-o-r-u. 50 cc przesączu zobojętnia się dokładnie kwasem azotowym, zupełnie wolnym od chloru i miareczkuje 1/10 norm. rozczynem azotanu srebrowego; albo: do tej samej ilości przesączu dodaje się w nadmiarze kwasu azotowego; potem na gorącą ciecz strąca rozczynem srebrowym i odważa chlorek srebrowy.

b) k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o. 200 g przesączu zakwasza się kwasem solnym i wzwykły sposób strąca chlorkiem barowym.

c) k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o. W 300 g przesączu przesyconego kwasem azotowym strąca się kwas fosforowy molybdenianem amonowym (str. ~~161~~).

d) p-o-t-a-s-u i s-o-d-y. 50 cc przesączu przesyca się kwasem solnym, dodaje chlorku żelazowego i potem podczas wrzenia chlorku barowego; w przesączu oznacza się sodę i potas podług str. ~~165~~. Nie koniecznie też potrzeba oznaczać całą ilość alkaliów a względnie sody, ilość jej bowiem obrachować można zresztą niepołączonego CO_2.

Przy obrachowywaniu soli przyjmuje się że chlor, kwas siarkowy i kwas fosforowy połączone są z potasem a resztę obrachowuje na węglan potasowy; np:

100 cz. węgla z wywarów zawiera:		według tego obrachowuje się:	
wody	3·66 %	wody	3·66 %
kwasu węglanowego	18·44 „	chlorku potasowego	19·48 „
chloru	9·26 „	siarkanu potasowego	5·04 „
kwasu siarkowego	2·31 „	fosforanu potasowego	0·35 „
„ fosforowego	0·12 „	węglanu potasowego	38·49 „
potasu	41·53 „	węglanu sodowego	14·95 „
sody	8·74 „	—	
nierozpuszczalnej pozostałości	17·93 „	nierozpuszczalnej pozostałości	17·93.

b) Ług otrzymany z odpadków.

Badanie Tugu ogranicza się po większej części do oznaczenia w nim ilości azotu i potasu.

1. Azot.

25 cc Tugu wyparowywa się do suchości z małą ilością gipsu w szalkach Hofmeister'owskich, pozostałość rozciera wraz z szalkami i spala według metody Kjeldahl'a dodając 10 cc kwasu fenolosiarkowego i 10 cc czyst. kwasu siarkowego.

2. Potas.

50 cc Tugu wysuszka się na parowniczy porcelanowej, spopiela, popiół wy

trawia wodą z HCl, przesącza do kolbki na 250 cc, wodą po markę uzupełnia i w 50 cc dobrze wymięszanej cieczy oznacza potas zaprawiając przesącz wrzący chlorkiem barowym i postępując dalej jak przy kajnicie wz. solach potasowych podanem jest na str. ~~165~~.

VII. Środki pomocnicze.

a). Węgiel z kości.

1. Oznaczenie wody.

15-20 g węgla z kości odważa się do kolbki mającej szczelnie przystającą oszlufowaną zatyczkę szklanną, zatyczkę wyjmuje, kolbkę wstawia na 3-4 godziny do suszarni ogrzanej na 140-150 °C., poczem szczelnie zatyka i odważa po oziębieniu. Wreszcie wysusza przez 1/2-1 godziny, aż do stałego ciężaru.

2. Oznaczenie kwasu siarkowego i siarki.

20 g węgla z kości zwilża się wodą w kubku szklannym, dolewa 100 cc czystego HCl i szybko nakrywa szkłem zegarkowem; po zulotnieniu się kwasu węglowego ciecz zagotowuje się przez 10-15 minut, zlewa i spłukuje do kolbki na 250 cc, po oziębieniu dolewa wody po markę, miesza, przesącza przez suchy sączek i w pewnej części przesączu oznacza się kwas siarkowy chlorkiem barowym; strącony siarkan barowy potrzeba po odsączeniu kilka razy wygotować z wodą zakwaszoną HCl.

W celu oznaczenia siarki 20 g węgla z kości zwilża się wodą, dolewa 50 cc ~~xxxx~~ dymiącego kwasu azotowego (niezawierającego kwasu siarkowego) ogrzewa przez pół godziny na łaźni wodnej, poczem dodaje 50 cc HCl, zagotowuje i spłukuje do kolbki na

250 cc i wreszcie postępuje jak powyżej.

Od całej ilości kwasu siarkowego odejmuje się ilość kwasu siarkowego poprzednio odmierzoną i z reszty pozostałej obrachowuje siarkę przez pomnożenie przez 0'4.

Ilość kwasu siarkowego i siarki wstawia się do rachunku jako połączone z wapniem.

3. Oznaczenie węgla, piasku i gliny.

10 g miałko roztartego węgla z koksi rozrabia się w głębokiej porcelanowej z małą ilością wody i po nakryciu szkiełkiem zegarkowem dolewa 50 cc HCl, zagotowuje przez 10 minut, pozostałość zbiera na wysuszonym i odważonym poprzednio sączku, wymywa wodą aż do zniknięcia oddziaływania kwaśnego, poczem suszy przy 120° C. aż do stałego ciężaru i wreszcie odważa. Po odważeniu wkłada się sączek wraz z zawartością do poprzednio odważonego tygielka platynowego i tygielek ogrzewa tak długo, aż się spali cała ilość węgla. Powiększenie się wagi tygielka po odjęciu od niej popiołu sączka podaje ilość piasku + gliny. Przez odjęcie zaś tejże od całego pierwotnego ciężaru pozostałości wynajduje się ilość węgla.

Uw. Dobrze wypalony lub ponownie odwietrzony węgiel z koksi nie powinien podczas gotowania brunatnić roztworu ługu sodowego lub potasowego.

4. Oznaczenie siły odbarwiania.

Siłę odbarwiania węgla z koksi oznacza się w małych ilościach w przyrza-

dzie kolorymetrycznym Stammer'a w następującej sposób:

Najpierwej oznacza się ilość cukru w próbce przeciętnej niesączonego soku i potem ilość cukru w soku przesączonym przez węgle z kości w obu razach na pomocą polaryzacyi, (przez oznacza się barwę obu soków odnośnie do 100 cc cukru i z różnicy obu tych liczb wynajduje się ilość barwy oddzielonej zapomocą węgla. Ilość jej wstawia się do rachunku w odsetkach odnośnie do pierwotnej barwy.

Można też z omówieniem oznaczania cukru otrzymane liczby barw wprost z sobą porównać, jeżeli się oba soki sprowadzi do równego ciężaru zapomocą sacharometru.

Przykład: polaryzowanie niesączonego soku podało ilość cukru na 10·2% i oddzielone 15° na podziałce podają stopień barwy na $(\frac{100}{15} =)$ 6·7. Obrachowując ją na 100 cz. cukru według zestawienia:

$$10 \cdot 2 : 100 = 6 \cdot 7 : x$$

dochodzimy że barwa $(x =) = 67 \cdot 5$.

Sok zaś przesączony przez węgle z kości wykazuje 10·4% cukru, stopień zaś barwy = 45·0 zatem $\frac{100}{45 \cdot 0} = 2 \cdot 2$ a odnośnie do 100 cz. cukru

$$10 \cdot 4 : 100 = 2 \cdot 2 : x, \quad x = 21 \cdot 2.$$

Różnica więc między obydwoma temi liczbami oznaczającemi siłę (moc) barwy $(65 \cdot 7 - 21 \cdot 2 = 44 \cdot 5)$ odpowiada ilości barwy pochłoniętej przez węgiel z kości; zatem

$(66 \cdot 7 : 44 \cdot 5 = 100 : x, \; x =)$ 67·7% barwika zawartego w niesączonym soku

przyciągnął czyli oddalił węgiel ~~z kości~~ podczas przesączania soku.

Doświadczenie to przeprowadzić można w pracowni w następujący sposób:

dowolną ilość melasy, około 200 – 250 g rozpuszcza się do 1000 cc i oznacza się barwę rozczynu. Badany węgiel powinien być przed oznaczeniem świeżo wyżarzonym lub przynajmniej wysuszonym przy 140° C.; przy oznaczeniu zaś siły odbarwiania różnych węgli i przy porównywaniu ich między sobą uważać należy, aby węgle były jednakowo rozdrobnione.

100 g badanego węgla oblewa się w parowniczce porcelanowej 400 cc powyższego rozczynu melasy i odważa szalkę wraz z temi ciałami w celu oznaczenia całego ciężaru. Zawartość szalki zagotowuje się potem przez 5 minut. Po zupełnem ostudzeniu odważa się szalkę i dolewa wody dokładnie taką ilość, aby ciężar szalki równym był ciężarowi poprzedniemu tj. aby ciecz po zagotowaniu i oziębieniu tak samo gęstą była jak i przed gotowaniem. Poczem treść szalki dokładnie się miesza, przesącza i oznacza barwę przesączu. Różnica między oboma liczbami barwy odpowiada odbarwieniu przez węgiel spowodowanemu i obrachuwuje się na barwę pierwotną, którą się za 100 przyjmuje.

Przykład: 200 g ~~melasy~~ melasy rozcieńczone do 1 l dały rozczyn posiadający barwę = 24·2.

Po odbarwieniu rozczynu węglem z kości w powyżej opisany sposób barwa = 3·5. Odbarwienie wynosi zatem (24·2 – 3·5 =) 20·7 a obrachowane na pierwotną

barwę za 100 przyjętą

$(24 \cdot 2 : 20 \cdot 7 = 100 : x)\ (x =) = 85 \cdot 5\%$.

5. Co do oznaczenia CO_2

por. przy marglu, str. ~~[illegible]~~, co do oznaczenia zaś k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o por. przy nawozach str. ~~[illegible]~~.

6. Cukier.

Jeżeli zachodzi potrzeba zbadania ilości cukru zawartej w węglu, używanym w fabryce, to w jednej próbce oznacza się ilość wody, drugą zaś próbkę (np. 100 g) dobrze utartą wytrawia się wyskokiem i wyciąg wyskokowy polaryzuje w wiadomy sposób (str. ~~[illegible]~~).

b) Gaz do wysycania.

1. Oznaczenie kwasu węglowego.

Ażeby zbadać gaz kwas węglowy używany przy procesie wysycania na ilość CO_2, nakłada się rurkę kauczukową ~~[illegible]~~ na kurek znajdujący się przy rurze przeprowadzającej gaz z pompy do naczyń używanych do wysycania. Tączy się rurkę kauczukową z rurą szklaną do mieszania gazów używaną przepuszcza przez nią gaz przez kilka minut, w celu wypędzenia powietrza, poczem gaz w rurze napełniony przepuszcza się przez ług potasowy i obrachowuje ciężkość gazu z pierwotnej i pozostałej ilości jego.

Ponieważ jednak podobne badania nader rzadko przeprowadzać po-

trzeba, dla tego można się pominąć bliższe objaśnienie tego doświadczenia.

2. Wykrycie kwasu siarkowego.

Domieszkę kwasu siarkowego, w tym wypadku za szkodliwy uważanego, wykrywa się w ten sposób, że gaz z kurka wprowadza się do kleiku skrobiowego zaprawionego jodem i jodkiem potasowym, albo do słabego roztworu chloranu potasowego i indyektu. W razie obecności kwasu siarkawego oba roztwory odbarwiają się powoli.

3. Wykrywanie kwasu siarkowodorowego.

Kwas siarkowodorowy rozpoznać można już po jego woni przy otworzeniu kurka; w razie potrzeby trzyma się przy kurku pasek bibuły napojonej octanem ołowiowym i gaz powoli wypuszcza; w razie obecności gazu siarkowodorowego bibuła brunatnieje lub czernieje.

W obec kwasu siarkawego nie może znajdować się kwas siarkowodorowy, ponieważ oba gazy wzajemnie się rozkładają.

VIII. Cukier trzcinowy.

Cukier jadalny bada się w ogóle jak cukier trzcinowy.

1. Woda.

10 g miałko sproszkowanego cukru wysusza się w kolbce mającej szklankę szklaną (albo w tygielku miedzianym z wystającą przykrywką) aż do stałego ciężaru (przez 2-3 godzin) przy ciepłocie 105-110° C.

W. Cukier.

Ciężar normalny badanego cukru odpowiadający dla każdego z osobna przyrządu polaryzacyjnego (zatem 26·048 g na 100 cc dla przyrządu Soleil-~~Ventzke~~-Scheibler'a) rozpuszcza się w wodzie, w razie potrzeby wyjaśnia octem ołowiowym, wodnikiem glinowym albo węglem z kości i polaryzuje w wiadomy sposób. Dla uniknięcia błędów spowodowanych niedokładnością skali, zaproponował Scheibler tz. s-e-k-t-o-w-ą p-o-l-a-r-y-z-a-c-y-ę.

Przyczem według otrzymanego wyniku przy pierwszej polaryzacyi z normalnym ciężarem obrachowuje się jaka ilość badanej próbki cukru wywołała-by skręcenie = 100 %. W razie gdy podziałka nie jest dokładną, to ilość ta zbacza od 100 % i z otrzymanego wyniku obrachowuje się dokładną liczbę w następujący sposób:

jeżeli przyjmiemy że cukier ma 95·2° wz. taką ilość %, to podług zrównania

95·2 : 100 = 13·024 : X (= 13·681 g)

potrzeba jest 13·681 g na 50 cc aby przy dobrej podziałce spolaryzowały 100°. Jeżeli zaś zamiast tej liczby wynajdziemy 99·8° skręcenia, to rzeczywista ilość cukru podług zrównania

13·681 : 13·024 = 99·8 : X (= 95·0)

wynosi zamiast 95·2 % tylko 95 %.

Jeżeli przy drugiem polaryzowaniu wypadnie 100·3° skręcenia za-

miast 99·8°, to rzeczywista ilość cukru wynosi 95·48%, ~~to~~ albowiem

13·681 : 13·024 = 100·3 : x ; x 95·48.

Scheibler obrachował osobną tablicę, z której odczytać można wprost dla każdej wartości polaryzacyjnej jak wiele g cukru odważyć należy na 50 cc zamiast normalnego ciężaru (13·024), aby przy dokładnej skali otrzymać 100° polaryzacyi. Powyższa poprawka staje się zbyteczną wobec k-l-i-n-o-w-e-j k-o-m-p-e-n-z-a-c-y-i Schmidt'a i Haensch'a (w Berlinie) tak przy przyrządach barwnych jakoteż i ~~półzacienionych~~ półcieniowych.

3. Cukier inwertowy.

Według zawartej umowy tylko taki cukier uważać można za wolny od cukru inwertowego, który po rozpuszczeniu próbki w ilości 10 g w 100 cc wody wrzącej i po zagotowaniu z 5 cc roztworu Fehling'a nie redukuje soli miedziowej. Jeżeli zaś następuje redukcya, to cukier inwertowy oznacza się według str. ~~737~~ i dla polaryzacyi robi się odpowiednią poprawkę według str. ~~440~~.

4. Rafinoza.

~~Od niedawna~~ Oznaczenie rafinozy jest i to dopiero w ostatnich czasach bardzo ważnem, ponieważ władze skarbowe zwróciły na nią uwagę. ~~Albowiem~~ Rafinoza bowiem silniej skręca płaszczyznę polaryzacyi na prawo od cukru trzcinowego; dla tego cukier do wywozu za granicę przeznaczony może silniej polaryzować i wydawać się więcej w cukier obfitującym, niż to jest w rzeczywistości; taki cukier przy wywozie mógłby zatem otrzy-

mać wyższy zwrot podatku, niżeliby się należało według rzeczywistej ilości cukru trzcinowego w nim zawartego. Co do oznaczenia rafinozy por. str. ~~[illegible]~~.

5. Popiół.

30 g cukru zwilża się na płaskiej parownicy platynowej ch. cz. zgęsz. kwasem siarkowym i spopiela podług str. ~~[illegible]~~.

6. Zanieczyszczenia.

~~Przy~~ Wszelkie gatunki ~~ach~~ cukru jadalnego (w głowach, kostkach, szrucie i mączce cukrowej) ~~do wielkich rzadkości należą~~ (bardzo rzadko bywają) zanieczyszczone albo umyślne ~~domieszki~~ zafałszowane.

Niektóre domieszki jak g-i-p-s, s-z-p-a-t c-i-ę-ż-k-i, k-r-e-d-ę, m-ą-k-ę itp. rozpoznać można po tem, że się w wodzie nie rozpuszczają, — dobry cukier spożywczy musi się łatwo, czysto i zupełnie w wodzie rozpuszczać.

Przez oznaczenie popiołu wynaleść łatwo można ilość dodanych mineralnych przymieszek; ilość i rodzaj organicznych domieszek wykrywa się przez rozpuszczenie większej ilości cukru w wodzie, przez przesączenie poprzednio wysuszony i odważony sączek, wysuszenie i odważenie, równie jak i zbadanie pod mikroskopem pozostałego osadu.

Aby zbadać mniej czyste przetwory cukrowe (syrupy) ~~na zawartość~~ czy nie zawierają (surupu ziemniaczanego, cukru ziemniaczanego i dekstryny, przeprowadza się próbę fermentacyjną (por. wyżej), przy której pozostają one po części jako ciała silnie prawozwrotne.

Według Casa=Major'a alkohol metylowy nasycony cukrem ziemnia-

czanym rozpuszcza z zakwestyonowanej mięszaniny tylko cukier trzcinowy a pozostawia cukier ziemniaczany.

O-d-r-ó-ż-n-i-e-n-ie cukru b-u-r-a-k-o-w-e-g-o od cukru t-r-z-c-i-n-o-w-e-g-o zasadza się na tem, że indigo-siarkan potasowy (indigokarmin) podczas ogrzewania z zgęsz. rozczynami cukru burakowego przy ciepłocie, przy której tenże nie jest jeszcze o tyle zgęszczonym, aby krzepnął na twardą masę, odbarwia się skutkiem obecności śladów soli azotowych, podczas gdy cukier trzcinowy nie działa w ten sposób.

Cukier ziemniaczany i syrup ziemniaczany.

1. Woda.

5 g ciała badanego wysusza się w ten sam sposób jak soki cukrowe według str. ~~[illegible]~~. Albo też 10 g cukru ziemniaczanego wz. surupu rozpuszcza się w 100 cc wody, 25 cc (albo nawet 50 cc) otrzymanego rozczynu nalewa na szalkę szklanną, w której znajduje się wyżarzony piasek morski, suszy na łaźni wodnej aż do zawiesistości surupu a potem w próżni przez 4-5 godzin przy 100 °C. Jeżeli próżnię wywołuje się za pomocą pompy wodnej, to można, jak to już autor udowodnił, jedno i to samo powietrze przepuszczać i, jeżeli w tym strumieniu powietrza umieści się ciało tlen pochłaniające, jak np. wióra miedziane i amoniak, to początkowe wysuszanie aż do syrupu można przeprowadzić w powietrzu pozbawionem tlenu, i nakoniec zupełnie wysuszyć w próżni przy 100 °C. w przeciągu 4-5 godzin.

Mimo wszelkich nastręczających się przy tem trudności należy wyszukać tylko w próżni takie ciała cukier zawierające, które przy zwykłem ciśnieniu powietrza przy 100° C. rozdzielone nawet zapomocą piasku, nie utracają całej ilości wody a także rozkładają się powyżej 100° C.

2. Cukier gronowy i Dekstryna.

50 cc powyżej przysposobionego roztworu rozcieńcza się do 500 cc, albo 10 g cukru wł. surowcu niezmienionego rozpuszcza się w wodzie do 1000 cc i w 25 cc tego roztworu oznacza się cukier gronowy według Allihn'a (Art. ~~2000~~).

Ta metoda nie nadaje się jednak w tym wypadku, albowiem ciała dekstrynowate znajdujące się w cukrze niezmienionym obok cukru gronowego redukują również roztwór miedziowy i to tem silniej, im w większym natężeniu się znajdują. ~~Wyniki jednak wypadają jeszcze o 1/3 — 1/2 wyższe.~~ Z tego powodu (według Sieben'a) mianowanie w takich razach daje wyniki bezwzględnie przewyższające od rozbioru za pomocą wagi. Wyniki jednak wypadają jeszcze o 1/3 — 1/2 wyższe. E. Sieben przypuszcza, że cukier niezmieniony zawiera także maltozę i, że rzeczywistą ilość cukru gronowego w przybliżeniu wynaleść można, jeżeli się go otrzyma w obojętnym o ile możności roztworze odczynnika miedziowego, który nie redukuje ani maltozy ani też dekstryny.

W tym celu przygotowuje się obojętny o ile możności roztwór odczynnika miedziowego, oznacza w nim ilość miedzi przez redukcyę w roztworze czystym

roztworem cukru gronowego, ilość kwasu octowego przez przesycenie nadwęglanem sodowym i odmiareczkowanie kwasem siarkowym; roztwór octanu miedziowego powinien być „półnormalnym" tzn. zawierać 15·86 g Cu w 1 l.

10 g cukru lub surupu ziemniaczanego rozpuszcza się w 500 cc wody i dwie próbki z tak przyrządzonego roztworu np. 25 cc i 50 cc mięszą się w zwykłych flaszkach każdą z 100 cc roztworu octanu miedziowego, zatyka szczelnie korkami i wystawia przez 2 dni przy 45° C. Po ukończonej redukcyi odlewa się 50 albo 25 cc czystej cieczy i jeżeli po upływie 1 dnia w cieplocie pokojowej redukcya już nie następuje, dodaje 45 cc ługu sodowego z solą Seignette'a i 40 cc 1% roztworu cukru gronowego, zagotowuje i wydzielony tlenek miedziowy waży jako Cu. Późniéj pomiędzy pierwotnie użytą i ostatecznie w roztworze znajdującą się ilością miedzi podaje ilość przedtem obranej miedzi przez cukier gronowy zawarty w cukrze ziemniaczanym.

W celu oznaczenia d-e-k-s-t-r-y-n-y tj. ciał inwertujących się znajdujących się obok cukru gronowego, rozpuszcza się 5 g cukru ziemniaczanego w 400 cc wody, dodaje 40 cc HCl (c.g. 1·125, ogrzewa przez jedną godzinę na łaźni wodnej, zobojętnia ługiem sodowym, uzupełnia do 500 cc i w 25 cc albo w 50 cc tej cieczy oznacza cukier podług Allihn'a (metodą) albo (lecz) za pomocą miareczkowania. Poczem przez odjęcie znalezionej ilości cukru gronowego od całej ilości cukru i przez pomnożenie reszty przez 0·9 obwachuje się ilość „dekstryny".

3. Oznaczenie ciał ulegających fermentacyi.

100 g cukru wz. syropu ziemniaczanego rozpuszcza się w 1 l wody, 200 cc tego roztworu wlewa się do kolbki K na 500 cc i dodaje dostateczną ilość (20-30 g) drożdży prasowanych. Kolbkę zatyka się podwójnie przedziurawionym korkiem, przez jeden otwór korka przeprowadza się rurkę pod kątem prostym zagiętą, sięgającą do dna kolbki, w drugim otworze umieszcza się rurkę z chlorkiem wapniowym albo mały lejek Schröder'a.

Jak złożony przyrząd należy odważyć, rurkę V zatkać korkiem kauczukowym i przeciskiem szklanym i pozostawić przy 17·5–20° C. przez kilka dni (na 4 dni) wz. tak długo, dopóki przyrząd trzeci na ciężarze.

Fig. 137. Kolbka do fermentacyi.

Później otwiera się rurkę V, łączy się ją z rurką zawierającą kwas potasowy i chlorek wapniowy, a rurkę T łączy się z aspiratorem i przez pewien czas przeprowadza powietrze suche i wolne od CO_2 w celu odsysania CO_2 znajdującego się (w kolbce).

Następnie kolbkę zatyka się jak poprzednio przy V, odważa i ze straty na ciężarze (kwasu węglowego) obrachowuje się według równania

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 CO_2 + 2 C_2 H_6 O$$

obrachowuje się ilość cukru inwertowego wz. fermentacyi ulegającego ciał, mnożąc stratę na ciężarze przez 2·045 albo lepiej przez 2·15, bo według Pasteur'a tylko 95% cukru inwertowego można przeprowadzić w CO_2 i wysłodki. Jeżeli przyjmiemy, że 20 g cukru ziemniaczanego utraciły na wadze podczas fermentacyi 5·56 g, to odpowiada to

dą one (5·56 × 2·15 =) 11·954 g cukru gronowego, czyli że 100 g cukru niemiareanego zawierały 59·77 % cukru inwertowego wz. cukru zdolnego do fermentacyi.

Można też oznaczyć ilość wyskoku w przefermentowanej pozostałości odkroplające połowę z 200 cc i oznaczając c.g. cieczy odkroplonej. Po odczytaniu z tablicy wyskokowej jakiej ilości odpowiada znaleziony c.g. i po pomnożeniu otrzymanej liczby przez 1·956 albo co słuszniej przez 2·06 (z powyższego względu) otrzymamy ilość cukru gronowego.

Jeżeli przyjmiemy, że w cieczy przekroplonej znajduje się 5·82 g wyskoku, to 200 cc cieczy powyższej = 20 g ciała badanego zawierają (5·82 × 2·06 =) 11·989 g czyli w 100 g cukru niemiareanego zawierają 59·95 % cukru inwertowego wz. ciał zdolnych do fermentacyi.

Otrzymanych wyników fermentacyi nie należy (według E. Sieben'a) odnosić jedynie do „cukru inwertowego" ponieważ cukier niemiareany zawiera prócz cukru gronowego także inne połączenia dekstrynowate, które wobec drożdży rozpadają się również na $C_6H_{12}O_6$.

Do próby fermentacyjnej poleca M. Godbeuer następujący stosunek ilościowy: 8 % roztwór cukrowy: 2 g cukru, 25 cc wody, 1 cc pożywki Haybeck'a (zawierającej 0·025 g fosforanu potasowego dwuwodorowego, 0·0085 g siarczanu magnezowego i 0·02 g asparaginy) i 1 g tj. 50 % użytej ilości cukru, świeżych oczyszczonych i na cegle odwodnionych drożdży piwnych.

Fermentacyę przeprowadza się na łaźni wodnej, której ciepłota utrzymywana jest na 38° C. za pomocą termoregulatora.

Rurka T gaz. odprowadzająca połączona jest z kłodnicą i z U rurką, która zawiera pęcherki szklanne zwilżone rtęcią. kwasem siarkowym, i rurką z przyrządem potazowym, który przyjmuje wywięzującą się CO_2. Po skończonej reakcyi odważa się sam przyrząd potazowy.

Cukier trzcinowy do przefermentowania potrzebuje dwa razy tyle czasu co dekstroza. Wielu wykrycia czy cała ilość cukru uległa fermentacyi, należy rozcieńczoną ciecz fermentującą, jako osobną próbkę do sprawdzania przeznaczoną, ogrzewać na łaźni wodnej z 1g wodochlorku fenylhydrazyny i z 2g octanu sodowego; jeżeli jeszcze nie cała ilość cukru uległa fermentacyi, to ciecz barwi się żółto i powstaje żółty osad.

Ostatnie ilości CO_2 wydala się przez ogrzewanie i przez przeprowadzanie powietrza nie zawierającego CO_2.

Przy zachowaniu powyższych ostrożności 1 cz. CO_2 (podług Godbaut'a) = 2·029 cz. cukru trzcinowego i 2·148 cz. cukru gronowego (dekstrozy).

Części cukru wz. syropu ziemniaczanego nie ulegające fermentacyi są silnie prawoskrętne i na tem polega sposób udowodnienia obecności tych przekwasów przy fabrykacyi wina. Jeżeli do silnie zgęszczonego wodnego roztworu doda się 90% wyskoku, to w wyskokowej cieczy rozpuszczają się ciała mające najsilniej prawoskrętne własności (pomiędzy niemi dx. amylina); jeżeli potem podgrzewa się więc

kszą ~~ilość~~ część wyskoku i doda 4-6 krotną objętość eteru, to strącają się one i można je potem po rozpuszczeniu w wodzie, odbarwieniu oczyszczonym węglem zwierzęcym zbadać co do ich prawozwrotnych własności.

Przez strącenie i oczyszczenie wyskokiem można odosobnić (według Schmitt'a i Cobenzl'a) ciało zwane „g-a-l-l-i-z-i-n-ą" ($C_{12}H_{24}O_{10}$) która tem wyróżnia się od dekstryny, że redukuje roztwór Fehling'a i Knapp'a, z słabemi kwasami przemienia się w cukier gronowy i bardzo silnie zwraca płaszczyznę polaryzacyi na prawo.

4. Popiół.

5-10 g cukru wz. syrupu ziemniaczanego wysusza się, potem zwęgla, węgiel spala wprost w strumieniu tlenu albo też wodą wytrawia itd. według str. ~~203~~.

5. Ciała w wodzie nierozpuszczalne.

20 g cukru wz. syrupu ziemniaczanego rozpuszcza się w 300-500 cc wody, przesącza przez poprzednio wysuszony i odważony sączek, dokładnie wymywa a osad na sączku pozostały waży po wysuszeniu przy 105 °C. Osad ten można zarazem zbadać potem pod mikroskopem.

Barwik cukrowy cz. cukier palony.

Barwik cukrowy wyrabiany bywa zazwyczaj przez silne ogrzewanie cukru ziemniaczanego, rzadziej zaś cukru trzcinowego z małą ilością węglanu sodowego

Rozróżniamy zaś następujące barwniki:

1. B-a-r-w-i-k d-o c-i-e-c-z-y w-y-s-k-o-k-o-w-y-c-h i r-u-m-u, który powinien się zupełnie rozpuszczać w 80% wyskoku.

2. B-a-r-w-i-k d-o p-i-w-a (do barwienia piwa, wina, octu itp.), który zawierać może jeszcze małą ilość dekstryny, musi się jednak rozpuszczać w 75% wyskoku. Oba gatunki odróżnia się przez rozpuszczanie w 80% wyskoku, w którym barwnik drugi niezupełnie a barwnik pierwszy zupełnie powinien się rozpuszczać. Jeżeli barwnik cukrowy nie rozpuszcza się w 75% wyskoku lub łatwo częściowo w wodzie, to nie jest ~~dobrym~~ (do użytku).

3. P-o-p-i-ó-ł, oznacza się jak przy cukrze według str. ~~419~~, ilość jego nie powinna jednak przenosić 0·5%. Barwnik cukrowy przyrządzony z melasy, zawiera znacznie więcej popiołu.

4. B-a-r-w-ę oznaczać można za pomocą przyrządu kolorymetrycznego Hammer'a (str. ~~419~~).

Galaretki owocowe, galaretki z marchwi (cz. też m.in. powidełka) i galaretki słodowe (czyli tz. maltoza).

Galaretki owocowe otrzymuje się w podobny sposób jak galaretki z marchwi (właściwy syrup) przez podparowanie soku owocowego albo soku z marchwi. Jako należy także tz. maltoza, otrzymywana przez działanie diastazy (słodu) na

skrobię kukurydzaną i używana do tych samych celów.

Droższe galaretki owocowe zafałszowane bywają niekiedy galaretą z ma-
chwi, słodu, albo tańszemi syrupami ziemniaczanemi lub dekstrynowemi.

Badanie i wykrycie zafałszowań uskutecznić można w następujący spo-
sób.

1. Woda.

3–5 g ciała bada się w sposób podany przy sokach cukrowych str. ~~[illegible]~~. Odpowiednie
jest jednak rozpuścić 10 g substancyi w 100 cc wody, 25 wz. 50 cc tak otrzymanego roztworu
wlać na płaską szklanną parowniczkę, w której znajduje się już dostatecznie wyżarzony
piasek morski, podparować najpierwej do zawiesistości ulepku na łaźni wodnej i ogrzewać
potem w próżni przy 100 °C przez 4–5 godzin.

Tylko w podobny sposób można otrzymać stałe i dokładne wyniki.

2. Zbadanie optycznego zachowania się.

10 g subst. rozpuszcza się w 80 cc wody, dodaje 10 cc (niekiedy nawet 15–20 cc) octu
ołowiowego, rozprowadza do 110 cc i polaryzuje w rurze na 200 mm długiej. A. Stutzer używa
w tym wypadku pięciokrotnego rozcieńczenia: 100 g ciała odważa się do kubka szklannego,
rozpuszcza w małej ilości wody, po oziębieniu ~~rozprowadza~~ rozcieńcza do ½ litra, po dokładnem zmię-
szaniu odlewa 200 cc cieczy, dodaje w przybliżeniu taką samą objętość czyszczonych i zu-
pełnie suchych węgli z kości i pozostawia w przykrytym kubku szklannym przez całą noc.
Następnego dnia odsącza się część cieczy, 100 cc przesączu miesza się z 10 cc octu ołowiowego

sączy ponownie i polaryzuje w rurze na 220 mm długiej.

Doświadczeniem stwierdziliśmy, że przy rozcieńczeniu 1:10 ~~rozczynu~~ roztworu za dodaniem 10 wz. 15 cc octu ołowiowego były dostatecznie czyste. Używanie węgli z kości ma tę stronę niedogodną, że one prócz barwików pochłaniają także pewną część cukru (por. str. ~~443~~).

3. Oznaczenie rodzajów cukru.

10 g ciała rozpuszcza się w 1000 cc wody, przesącza; 25 cc przesączu ogrzewa ~~się~~ do wrzenia według metody F. Allihn'a z 60 cc rozczynu Fehling'a (30 cc rozczynu siarkanu miedziowego i 30 cc rozczynu soli Seignette'a) i gotuje przez 4 minuty. Wydzielony tlenek miedziawy przesącza się przez poprzednio odważony sączek asbestowy w rurce szklannej umieszczony i odważa się po zredukowaniu jako miedź.

Dalej 100 cc przesączonego rozczynu ogrzewa się na łaźni wodnej przez 30 minut z 10 kroplami HCl, po oziębieniu uzupełnia do 100 cc i 25 cc z tej cieczy bada w powyższy sposób.

Przez inwertowanie znaleziona wyższa ilość cukru wstawia się w rachunek jako cukier trzcinowy, nie jestto jednak całkiem słuszne, bo także i znajdująca się tam dekstryna może być zinwertowaną. W ten więc sposób zaznacza się tylko obecność łatwo inwertujących się rodzajów cukru.

4. Oznaczenie kwasu.

100 wz. 200 cc powyższego przesączonego rozczynu miareczkuje się z dodaniem fenolftaleiny jako ukaziciela w wiadomy sposób 1/10 norm. ługiem potasowym

i obrachowuje kwas jako „kwas jabłkowy"; 1 cc 1/10 norm. ługu = 0·0067 g kwasu jabłkowego albo 1 cz. NaxO = 2·161 c. kwasu jabłkowego.

5. Oznaczenie azotu.

3–5 g substancyi odważa się do małego, nad lampą wydętego, lekkiego cylindra szklannego o objętości 3–4 cc, cylinder wraz z zawartością wstawia do kolby szklannej i bada na azot w wiadomy sposób według metody Kjeldahl'a. Cylinder szklanny nie przeszkadza zupełnie ani przy rozkładaniu substancyi kwasem siarkowym ani też przy przekraplaniu ługiem sodowym.

A. Mutter używa do doświadczenia 10 g substancyi, którą odważa się na dostatecznie grubej, azotu nie zawierającej bibule i poddaje potem działaniu podwójnej ilości kwasu siarkowego (mianowicie 40 cc). Przy używaniu do doświadczenia połowy tej ilości (ilości badanej substancyi) otrzymuje się już dostatecznie dokładne wyniki.

6. Oznaczenie ciał mineralnych.

25 g substancyi zwęgla się w wiadomy sposób na odpowiednio wielkiej szalce platynowej początkowo nad małym płomieniem, węgiel otrzymany rozgniata się w moździerzyku, wytrawia wodą i pozostały jeszcze węgiel ogrzewa po wysuszeniu do białości; do pozostałości dodaje się wodny wyciąg, podparowywa do suchości, żarzy i odważa.

Pozostałość spopielona rozpuszcza się w HCl, rozprowadza wodą do 250 cc i w osobno odmierzonych 50 cc (= 5 g substancyi) (podług metody molybdenowej) wapno, magnezyę i potas oznacza kwas fosforowy po wiadomy już sposób.

W celu przedstawienia, jak należy odróżniać pojedyńcze rodzaje galaretek wz. syrupów na podstawie powyższych oznaczeń, przytaczam średni skład czystych tych przetworów (liczby dla galaretki owocowej są wypośrodkowane z 10 rozbiorów, dla galaretki z buraków z 5 rozbiorów, dla galarety słodowej z 2 a dla galarety z marchwi są podane według jednego rozbioru):

	woda %	cukier owocowy %	cukier trzcinowy %	azot %	kwas = kwas jabłkowy %	ciała nie będące cukrami x) %	popiół %	kwas fosforowy %	potas %	wapno %	magnezya %	skręcenie roztworu 1:10 w półzacienionym przyrządzie °
galaretka owocowa	34·88	52·94	2·77	0·200	2·264	5·23	1·92	0·160	0·96	0·139	0·070	— 4·45°
galaretka burakowa	28·01	17·85	43·63	0·727	1·409	5·30	3·80	0·419	1·49	0·104	0·201	+ 5·36°
galaretka z marchwi	31·19	40·30	12·64	0·612	2·363	7·60	5·85	0·481	2·18	0·296	0·123	+ 0·45°
galaretka słodowa	24·50	maltoza 50·77	—	0·516	1·227	22·13	1·37	0·718	0·221	0·104	0·232	+ 19·50°

Podług tego zestawienia (do odróżniania i do wykrycia zafałszowań) służy w pierwszej linii optyczne zachowanie się roztworów (w rozcieńczeniu 1:10) dalej ilość dekstrozy i inwertującego się cukru.

Dodatek galarety z buraków do galarety owocowej zmniejsza lewozwrotność i ilość dekstrozy, powiększa zaś ilość cukru trzcinowego, (i równocześnie azotu, kwasu fosforowego i potasu).

x) Różnica pomiędzy sumą wody + cukru + kwasu + ciał mineralnych a 100.

Domieszka cukru ziemniaczanego i maltozy do galaretki owocowej powoduje zmianę kierunku polaryzacyi, równie jak i przy domieszce galaretki burakowej, przyczem równocześnie powiększa się ilość cukru bezpośrednio się redukującego. Czysta galaretka owocowa przy rozcieńczeniu 1:10 skręca płaszczyznę polaryzacyi na lewo co najmniej o ~~40~~ 4 przy rurze na 200 mm długiej w przyrządzie Laurent'a, galaretka burakowa co najmniej zaś o 5° na prawo itd. Galaretka owocowa zawiera 46·80 – 57·80% cukru owocowego i 0 – 6·52% cukru trzcinowego (wz. inwertujących się cukrów), galaretka burakowa 13·67 – 22·64% cukru owocowego i 37·76 – 51·09% cukru trzcinowego. Galaretka owocowa zawiera 0·159 – 0·241% azotu, galaretka burakowa zaś 0·517 – 0·921% azotu itd. —

Według Kyll'a różnica leży jeszcze w tem, że ~~gla~~ galareta owocowa przy zanurzeniu w nią pręta szklannego i wyjęciu tegoż nie ciągnie się w nitki, ~~gal~~ gal. burakowa zaś daje się w długie nitki wyciągać; dalej jednoodsetkowy przesączony roztwór galar. owoc. po zakwaszeniu HCl nie opuszcza osadu, podczas gdy gal. burakowa daje kłaczkowaty osad składający się z ciał organicznych. Te dwie próby są zupełnie dobre. Jeżeli jednak Kyll utrzymuje, że na podstawie tych prób rozpoznać można jeszcze 10 a nawet 5% gal. burakowej w gal. owocowej, to bez wątpienia trzeba mieć w tym względzie bardzo wiele wprawy i doświadczenia. Przy próbach przeprowadzonych na naszej stacyi nie mogliśmy przynajmniej w wielu wypadkach otrzymać osadu za dodaniem HCl przy domieszce 5 i więcej % gal. burakowej do gal. owocowej.

Galaretki zawierają często t-l-e-n-e-k m-i-e-d-z-i-o-w-y pochodzący

z naczyń. Oznacza się go w sposób wiadomy w popiele. Jakościowo można bardzo łatwo wykryć, jeżeli do roztworu zakwaszonego HCl włoży się lśniący pręcik żelazny albo nóż i pozostawi go w roztworze przez 24 godzin. W razie obecności miedzi powleka się lśniąca powierzchnia żelazna czerwoną warstwą miedzi.

W nowszych czasach do wyjaśnienia galaretek owocowych używanym bywa kwaśny s-i-a-r-c-z-y-n w-a-p-n-i-o-w-y. Kwas siarkawy wykryć można w podobny sposób jak przy winie i przy piwie przez przekroplenie wodnego roztworu z dodatkiem małej ilości kwasu fosforowego w strumieniu CO_2 i zbieranie cieczy przekroplonej w słabym roztworze jodowym.

Miód pszczelny.

Skład miodu pszczelnego obrachowany według 138 rozbiorów waha się w następujących granicach:

	woda %	ciała azotowe %	lewuloza %	dekstroza %	cukier gronowy %	cukier trzcinowy %	guma %	pyłek kwiatowy i wosk %	ciała niecukrowe %	popiół %	kwas fosforowy %
minimum	10·00	0·03	(30·49)	(23·52)	64·10	—	0·12	ślady	1·23	0·02	0·006
maximum	33·59	2·02	(48·91)	(42·67)	79·38	12·91 x)	0·36	2·81	8·82	0·68	0·086
medium	20·60	0·76	(38·65)	(34·48)	72·88	1·76	0·22	0·71	2·82	0·25	0·028

x) Miód wybrany z pni znajdujących się w pobliżu cukrowni.

Liczby te mogą służyć za podstawę przy rozbiorze i przy wykrywaniu zafałszowań miodu.

1. Woda.

Oznaczenie wody przeprowadza się jak przy galaretach owocowych według str. ~~440~~. W tym celu najlepiej jest wysuszyć go w próżni przy 100 °C. N. Sieben poleca zaś dokładnie odważyć 12·5 g. miodu na wyżarzony piasek morski, miód z piaskiem dokładnie zmieszać i suszyć przez 12 godzin w próżni lecz tylko przy 96–97 °C.

2. Ciężar gatunkowy.

Pewną ilość miodu np. 30 g rozpuszcza się (według W. Lenza) w dokładnie odważonej, podwójnej ilości wody, roztwór w razie potrzeby przesącza i oznacza c. g. przesączu. W ten sposób przyrządzony roztwór z miodu niezafałszowanego, tj. z miodu nierozcieńczonego wodą ma mieć c. g. nie niższy jak 1·111.

3. Optyczne zachowanie się.

50 cc powyższego roztworu (1 cz. miodu i 2 cz. wody) miesza się z 3 cc octu ołowiowego i z 2 cc kwas. roztworu węglanu sodowego i polaryzuje w rurce na 220 mm długiej. Zamiast roztworu przyrządzonego w stosunku 1:2 można używać takie roztwory w stosunku jak 1:10 albo 15:100 itp.

Według zapatrywania W. Lenza roztwór miodu przyrządzony w stosunku jak 1:2 powinien w polarystrobometrze Wild'a skręcać na lewo co najmniej o 6°30'.

Mniemanie to nie jest trafnem, ponieważ najpierwej K. Bensemann, a potem C. Amthor i Stern obserwowali naturalne miody prawoskrętne — w pierwszym wypadku przy rozcieńczeniu 1:4 + 3·74° wz. 1·66°; w drugim przypadku w 10% roztworze + 10·7° i + 10·2° (Laurent) —; takie O. Hansle i C. Amthor, wreszcie Ed. Kaumer znaleźli w pozostałości po fermentacyi miodu dekstrynowate ciało, które posiadało bardzo silne prawoskrętne własności i znacznie zmniejszało normalną lewoskrętną własność; pierwsi badacze zauważyli przy 3 miodach, zawierających ciała dekstrynowate przy 10% roztworze — 1·32°, — 2·04° i — 2·40° (Laurent), Ed. Kaumer przy dwóch podobnych gatunkach miodu — 0·2° i — 2·2°, podczas gdy niefermentująca dekstryna miała wykazywać właściwe skręcenie (α_D) od + 58° do + 68°.

Przez te spostrzeżenia straciło bardzo na wartości optyczne badanie miodu. Mimo to polaryzacya naturalnego i zinwertowanego miodu, jakoteż (dalej) pozostałości po fermentacyjnej przy równoczesnem oznaczeniu cukru ~~przy pomocy wagi~~ na wagę za pomocą roztworu Fehling'a dostarcza ważnych wskazówek przy oznaczeniu czystości miodu.

4. Cukier inwertowy i cukier trzcinowy.

10 g miodu rozpuszcza się w 200 cc gorącej wody, wyjaśnia 2 cc roztworu (obowiązkowego w aptekach) octanu ołowiowego, uzupełnia wodą do 1000 cc i przesącz miareczkuje roztworem Fehling'a.

Albo: 25 cc powyższego roztworu (tj. ilości roztworu nie zawierającej więcej nad 0·245 g cukru inwertowego) miesza się z 25 cc roztworu miedziowego i 25 cc roztworu soli

Seignette'a, rozcieńcza się do 100 cc, nagotowuje przez 2 minuty, przesącza i oznacza zredukowany tlenek miedziowy jako Cu (por. tabl. IV.). Następnie rozpuszcza się ilość miodu odpowiadającą 1 g cukru inwertowego w 100 cc wody, dodaje 100 cc 0,7% HCl, mieszaninę ogrzewa na łaźni wodnej przez 30 minut, prędko schładza, zobojętnia ługiem sodowym, uzupełnia wodą do 1000 cc i 25 cc z tej cieczy poddaje się jak powyżej na działanie 50 cc roztworu Fehling'a.

Różnica pomiędzy pierwszem a drugiem oznaczeniem cukru inwertowego pomnożona przez 0·95 wykazuje ilość cukru trzcinowego.

5. Dekstrana i lewulana.

W celu oznaczenia dekstrany i lewulany w miodzie używa się próby ~~stosuje się doświadczenia~~ Sachsse'go poprawionej przez Jv. Voxhlet'a, polegającej na różnicy zachowywania się cukru inwertowego i dekstrany względem roztworu Fehling'a i względem roztworu octanowego Sachsse'go. (Przysposabianie ostatniego roztworu podanem jest przy roztworach pod L. 18 i 19).

W tym celu przysposabia się o ile możności 1% roztwór cukru przez rozpuszczenie około 14 g miodu w 1 L wody z dodatkiem kilku cc (obowiązkowego w aptekach) roztworu octanu ołowiowego, przez który odmierza się 100 cc roztworu Fehling'a, tj. po 50 cc osobno przechowanych roztworów siarczanu miedziowego i soli Seignette'a, albo 100 cc roztworu Sachsse'go i po sprawdzeniu miareczki (str. ~~117~~) dodaje się tak długo jasnego, przesączonego roztworu miodu, aż zredukuje się cała ilość

miedzi wz. rtęci. W celu rozpoznania dostatecznego oddziaływania rozczyn miedziowy zakwasza się kwasem octowym i dodaje się żelazosinku potasowego, do rozczynu rtęciowego dolewa się zaś alkalicznego rozczynu tlenku cynawego (por. rozczyn L. 19).

Jeżeli przy 1% rozczynach oznacza:

a ~~liczbę~~ ilość cc rozczynu Fehling'a, ~~które~~ jaka redukuje 1 g cukru gronowego (dekstrozy),

b ~~liczbę~~ ilość cc rozczynu Fehling'a, ~~które~~ jaka redukuje 1 g lewulozy,

c ~~liczbę~~ ilość cc rozczynu Sachsse'go, ~~które~~ jaka redukuje 1 g dekstrozy,

d ~~liczbę~~ ilość cc rozczynu Sachsse'go, ~~które~~ jaka redukuje 1 g lewulozy,

F ~~liczbę~~ ilość cc rozczynu Fehling'a, zużytych dla 1 obj. rozczynu cukrowego (około 100 cc),

S ~~liczbę~~ ilość cc rozczynu Sachsse'go, zużytych dla 1 obj. rozczynu cukrowego (około 100 cc),

x ~~ilość~~ ilość poszukiwanej dekstrozy wyrażoną w gramach, zawartą w 1 obj. rozczynu miodu.

y ilość poszukiwanej lewulozy wyrażoną w gramach, zawartą w 1 obj. rozczynu miodu,

$$ax + by = F$$

to: $$cx + dy = S.$$

Ponieważ przy miareczkowaniach bierze się zazwyczaj 50 albo 100 cc rozczynu miedziowego wz. rtęciowego a rozczyny cukrowe są zmienne, można więc także na odwrót w miejsce a, b, c, i d podstawić w formułki ciężary pojedyńczych rodzajów cukru, które redukują 100 cc rozczynu miedziowego i rtęciowego i według tego po-

tem rachunek przeprowadzić; ilości dekstrozy i lewulozy zawarte w cc wyrażone są potem w mg wz. w g.

Następujące liczby stosunkowe dla pojedyńczych rodzajów cukru przy 1% rozczynach podane są przez Fr. Soxhlet'a

	1·0 g cukru w 1% rozczynie redukuje rozczynu:			100 cc rozczynu		
	Fehling'a,	Knapp'a,	Sachsse'go	Fehling'a,	Knapp'a,	Sachsse'go
				zostają zredukowanemi w 1% rozczynu ~~przez~~ od:		
cukier gronowy (dekstroza)	210·4 cc	497·5 cc	302·5 cc	475·3 mg	201·0 mg	330·5 mg
cukier inwertowy	202·4 „	502·5 „	376·0 „	494·1 „	199·0 „	266·0 „
lewuloza	194·4 „	508·5 „	449·5 „	514·4 „	197·0 „	222·5 „
cukier mlekowy	148·0 „	322·5 „	214·5 „	675·7 „	310·0 „	466·0 „
laktoza	196·0 „	413·0 „	226·0 „	510·2 „	242·0 „	442·0 „
maltoza	128·4 „	317·5 „	197·6 „	778·8 „	315·0 „	506·0 „

Dlatego dla dekstrozy i lewulozy potrzeba w powyższe formułki wstawić, albo:

$$210{\cdot}4\,\underline{X} + 194{\cdot}4\,\underline{y} = \underline{F}$$
$$302{\cdot}5\,\underline{X} + 449{\cdot}5\,\underline{y} = \underline{S}$$

albo:

$$475{\cdot}3\,\underline{X} + 514{\cdot}4\,\underline{y} = \underline{F}$$
$$330{\cdot}5\,\underline{X} + 222{\cdot}5\,\underline{y} = \underline{S}.$$

6. Oznaczenie galliziny w miodzie.

W naturalnym miodzie znajdująca się, silne prawozwrotne własności mająca dekstryna ma bardzo wielkie podobieństwo do galliziny zawartej w cukrze ziemniaczanym; jej kąt skręcenia $(\alpha)_D$ ma według W. Mader'a przypadać około +82°. Natura tej dekstryny nie jest jeszcze zresztą wyjaśniona, gdyż jest bardzo trudno otrzymać ją w czystym stanie.

W. Mader wykrywa ją jakościowo w p-r-z-y-b-l-i-ż-e-n-i-u w następujący sposób:

15 g miodu odważa się najdokładniej, rozpuszcza w wodzie o ciepłocie 17·5° C. i uzupełnia wodą do 100 cc.

a) 20 cc (= 3·0 g miodu) tego rozczynu uzupełnia się do 250 cc i w 25 cc tej cieczy oznacza się cukier inwertowy według metody Allihn'a, str. 230.

b) dalsze 20 cc pierwotnego rozczynu rozcieńcza się 195 cc wody i ogrzewa przy 60° C. przez 30 minut z 5 cc HCl o c.g. 1·12. Po zinwertowaniu ciecz zobojętnia się zgęsz. rozczynem węglanu sodowego i uzupełnia do 250 cc, przesącza i 25 cc albo, gdy ilość cukru trzcinowego jest wyjątkowo zbyt wielka, 20 cc i 5 cc H_2O redukuje się 60 cc rozczynu Fehling'a przy zachowaniu tej ostrożności, aby ciecz nie dłużej nad 2 minuty gotować.

Różnica pomiędzy znalezionemi odsetkami w rozczynie zinwertowanym i w rozczynie niezinwertowanym wskazuje ilość cukru trzcinowego.

c) Przesącz pochodzący od oznaczenia całej ilości zinwertowanego cukru, nierozcieńczony jednak nadmiernie przez zbytnie wymywanie tlenku miedziawego, używa się do powtórnego inwertowania. Po zobojętnieniu alkalicznego roztworu miedziowego HCl dodaje się jeszcze 5% HCl i ogrzewa przez dwie godziny na wrzącej łaźni wodnej. Poczem ciecz zobojętnia się roztworem węglanu sodowego (przyczem natychmiast rozpoznać można, czy utworzył się redukujący cukier), uzupełnia do 250 cc i w 50-100 cc tej cieczy oznacza się cukier 60 cc roztworu Fehling'a.

Ilości cukru obrachowane z ilości miedzi strąconej w ~~tym~~ ostatniej ~~wypadku~~ próbie odpowiadają gallizinie zawartej w czystym miodzie.

Ponieważ jednak w obec nadmiaru kwasu (jaki się utworzy podczas) ~~przy~~ pozostawieniu cieczy przez czas dłuższy (np. przez noc) gallizina ulega rozkładowi, oznaczenie więc jej natychmiast przeprowadzić należy po pierwszem inwertowaniu.

Mader proponuje więc też, aby przesącz pozostały po oznaczeniu cukru trzcinowego ogrzewać z 10% zgęsz. HCl przez dwie godziny na wrzącej łaźni wodnej, przyczemby gallizina już o tyle rozłożoną została, że otrzymaćby można dobre wyniki w razie obecności dekstryn pochodzących od syrupu ziemniaczanego.

7. Azot.

5-10 g miodu spala się według Kjeldahl'a, str. ~~150~~.

8. Kwas.

Nieczyszczony naturalny miód zawiera zawsze małe ilości kwasu (kwasu mrówkowego, mlekowego i jabłkowego); 200 cc powyższego roztworu miodowego miareczkuje się w wiadomy sposób miarecznikowanym roztworem Tugu potazowego, przy czem dodaje się fenoftaleiny jako wskaźnika. 1 cc norm. Tugu potazowego = 0·046 g kwasu mrówkowego.

9. Pyłek kwiatowy i wosk.

20 g miodu rozpuszcza się w wodzie, przesącza przez popiedmio wysuszony i odważony sączek, dostatecznie wymywa, osad pozostały na sączku suszy i odważa. Po odważeniu osad bada się jeszcze pod mikroskopem.

10. Popiół.

10–20 g miodu zwęgla się, węgiel wodą wypłowia i spala wreszcie w sposób na str. ~~203~~ opisany. Popiół rozpuszcza się w kwasie azotowym i w otrzymanym roztworze oznacza się kwas fosforowy według metody molybdenowej (str. ~~161~~).

11. Wykrycie zafałszowań miodu.

Miód pszczelny bywa fałszowanym w bardzo rozmaity sposób; tak zwany „m-i-ó-d s-z-t-u-c-z-n-y" nie zawiera niekiedy ani śladu miodu pszczelnego, lecz składa się jedynie z przetworów cukru ziemniaczanego itp.

a) D-o-d-a-t-e-k w-o-d-y wykryć można przez oznaczenie wody i porównanie tej ilości z ilościami znalezionemi w naturalnym miodzie i (według Lenza) po niższym c. g. wodnego roztworu przyrządzonego w stosunku 1:2 (str. ~~163~~).

b) Mineralne domieszki (gips, kredę) trafiają się rzadziej; wykryć je można przez rozbiór popiołu.

c) Dodatek mąki sprawia, że miód jest śluzowaty i biało prążkowany.

Odpowiednio do ilości przypuszczalnego dodatku mąki 10–20 g miodu rozpuszcza się w 40% wysłoku, przesącza, osadek zmywa 40% wysłokiem i następnie zimną wodą, pozostały zaś nierozpuszczalny osad bada się na zawartość skrobi według metody Märcker'a (skr. ~~str.~~). Osad ten służyć także może wprost do badania pod mikroskopem.

d) Gleje i tragant bywają bardzo rzadko używanemi do zafałszowania; wykryć je można przez strącenie wodnego roztworu miodu kwasu garbnikowego, przyczem prawdziwy miód, oczyszczony przez gotowanie z glinką mąci się bardzo słabo i dopiero później opuszcza nie wielką ilość kłaczków.

e) Dekstryny wz. syrup ziemniaczany bywają najczęściej używane do zafałszowania miodu. Podobne zaś zafałszowanie najtrudniej wykryć można, bo, jak już z powyższego opisu wynika, naturalny miód jest nieraz prawoskrętny i zawiera niekiedy sam przez się dekstryny, które te same własności posiada co syrup ziemniaczany. Z tego wynika, że ani optycznego zachowania się pierwotnego miodu i pozostałości fermentacyjnej, ani też zdolności redukowania roztworu miedziowego jaką posiada pozostałość fermentacyjna po zniszczeniu

wania nie można uważać za stanowcze oznaki, jakie E. Sieben podał w celu odróżnienia prawdziwego od cukrem ziemniaczanym zafałszowanego miodu.

Mimo to przytoczę chociaż w krótkości podany przez E. Siebena sposób do wykrywania cukru ziemniaczanego w miodzie, ponieważ w niektórych wypadkach pomocnym być może do badania czystości miodu.

α) Metoda fermentacyjna.

25 g miodu rozpuszcza się w wodzie, dodaje dostateczną ilość drożdży niezawierających skrobi i uzupełnia wodą do 200 cc. Do cieczy fermentującej przez 48 godzin w cieple pokojowej dodaje się po upływie tego czasu wodnika glinowego, dolewa wody do 250 cc a otrzymany w ten sposób roztwór pozostałości fermentacyjnej używa się do następujących oznaczeń:

1. 200 cc czystego przesączu podparowuje się do 50 cc i polaryzuje w rur. cc na 200 mm długiej.

Prawdziwy miód prawy według twierdzenia Siebena powinien wykazywać tylko bardzo mały zwrot na prawo, podczas gdy Geyser rozszerza go aż do 1° Wild'a. Amthor i Stern znaleźli w 200 cc roztworu wodnego zawierającego 44·9655 g miodu, że zdolność skręcenia pozostałości pofermentacyjnej wynosiła +24·9° (Laurent), Baumert zaś zdolność skręcenia pozostałości pofermentacyjnej podaje na +1·58°. do 2·83° a w 10% roztworze na +11·86° wz. 13·77°.

2. 25 cc czystego przesączu ogrzewa się przez godzinę na wrzącej łaźni

wodnej z 25 cc wody i 5 cc HCl, zobojętnia, uzupełnia do 100 cc i w 25 cc tej cieczy oznacza się według metody Allihn'a ilość cukru jako cukier gronowy (str. ~~220~~). W ten sposób znaleziona ilość cukru mnoży się przez 40, a otrzymana liczba podaje ilość cukru gronowego zawartą w pozostałości pofermentacyjnej z 100 g miodu.

Prawdziwy miód pszczelny powinien, jak E. Sieben utrzymuje, po przefermentowaniu i po zinwertowaniu wydać tylko kilka mgm cukru gronowego, znacznie zaś większą ilość miód zafałszowany syropem ziemniaczanym. R. Kayser proponuje, aby przyjąć 1% dekstryny obrachowanej ze zinwertowanej pozostałości pofermentacyjnej, podczas gdy Müsculus i Stern znaleźli w naturalnym miodzie z 2% a dalej Raümer podaje jeszcze, że 1 g pozostałości pofermentacyjnej wz. dekstryny z naturalnego miodu zredukował przed inwertowaniem 0·455 g Cu, a po zinwertowaniu 1·7 g Cu.

Niefermentująca dekstryna w naturalnym miodzie się znajdująca, która otrzymać można przez dwukrotne strącenie wysokiem i oczyszczenie eterem, jest bardzo podobna do „gallizinu" zawartej w syropie ziemniaczanym (str. ~~228~~ i ~~229~~).

Według mniemania Ed. Raümer'a wynik fermentacyi zawisłym jest szczególnie od r-o-d-z-a-j-u d-r-o-ż-d-ż-y, ponieważ poszczególne drożdże bardzo rożnie działają na dekstrynę. D-r-o-ż-d-ż-e p-r-a-s-o-w-a-n-e używane pierwotnie przez E. Sieben'a rozkładają łatwo i zupełnie dekstrynę w miodzie zawartą — wbrew poglądowi mniemanie Sieben'a, że czyste miody po fermentacyi nie są pra-

wozwrotne i nie zawierają dekstryny —, drożdże winne zaś prawie nie działają na dekstrynę i dopiero po długim czasie przerabiają część tejże, podczas gdy drożdże piwne zachowują się pośrednio.

Dla tego do p-r-z-e-f-e-r-m-e-n-t-o-w-y-w-a-n-i-a miodu nie należy używać d-r-o-ż-d-ż-y p-r-a-s-o-w-a-n-y-c-h, lecz tylko piwnych i w tym celu drożdże piwne kłóci się z większą ilością wody w naczyniu szklannem i tak długo wodę odmienia się z nad szybko opadających drożdży, dopóki ciecz nie będzie bezbarwną. Po odlaniu zbytniej wody pozostałość 100 cc tak oczyszczonych gęstych drożdży ~~bierze~~ używa się do przefermentowania 50 g miodu. ~~lub winnych, albo prze-prowadzić~~ Lepiej jest, jednak zrobić równocześnie doświadczenie z oboma rodzajami drożdży tj. z piwnemi i winnemi drożdżami. Prócz tego dobrze jest oznaczyć ich zdolność do redukowania przed i po przeprowadzeniu dekstryny w cukier.

β) Niezupełna redukcya rozczynu Fehling'a i oznaczenie pozostałej dekstryny.

14 g miodu rozpuszcza się w 450 cc wody, ogrzewa na łaźni wodnej przez pół godziny z 20 cc ½ norm. HCl w celu przeprowadzenia cukru trzcinowego w cukier inwertowy, zobojętnia, uzupełnia do 500 cc, tak że otrzymuje się mniej więcej 2% rozczynu cukru inwertowego. 100 cc rozczynu Fehling'a miareczkuje się tym rozczynem cukru (rozczynu czystego miodu zużywa się 23–26 cc) jednak w ten sposób, aby rozczynu miodu dodać mniej o 0·5 g ~~cc~~ niż potrzeba do zupełnego zredukowania miedzi. Poczem ciecz przesącza się przez sączek asbestowy umieszczony w rurce szklannej,

osad wymywa się małą ilością gorącej wody, przesącz zobojętnia kwas. HCl, poczem dodaje jeszcze 1/10 ob. kwas. HCl, ogrzewa przez 1 godzinę na wrzącej łaźni wodnej, zobojętnia ługiem sodowym i po oziębieniu uzupełnia do 200 cc. 150 cc cieczy przesączonej ogrzewa się według metody Allihn'a przez 4 minuty z 120 cc roztworu Fehling'a i 20 cc wody, zredukowany tlenek miedziowy odważa jako Cu i z tej ilości obrachowuje dekstrynę w sposób wiadomy.

Czysty miód przesłany po rozłożeniu cukru inwertowego roztworem miedziowym powinien pod działaniem HCl (według E. Sieben'a) zredukować tylko około 2 mg Cu, podczas gdy większa ilość zredukowanej miedzi wskazywać powinna na obecność syropu ziemniaczanego. Także i to doświadczenie z powodu wyżej przytoczonych nie daje żadnej rękojmi podobnie jak i sposoby przytoczone pod α1 i α2.

β) Rozkład lewulozy.

Ilość dekstrozy zawarta w czystym miodzie, znaleziona według potrzebnej metody oznaczania cukru zapomocą roztworów Fehlinga i Soxhlet'go zbliża się (jak Sieben otrzymuje) nie więcej jak o + 2·5% do ilości, jaką się otrzymuje według nowego sposobu, polegającego na rozkładzie lewulozy zapomocą HCl.

Jeżeli zatem lewuloza rozłączona kwasem zapomocą kwas. HCl, przez co dekstryny należące do syropu ziemniaczanego zostają zinwertowane, to na podstawie ilości dekstrozy przenoszącej 2·5% dowodnie znowu zapatrzowanie miodu syro-

jem niezmiareczanym.

Lewuloza rozkłada się w następujący sposób:

100 cc roztworu zawierającego 2·5 g mieszaniny dekstrozy i lewulozy ogrzewa się z 60 cc 6 krotnie norm. HCl przez 3 godziny na gotującej się łaźni wodnej w kolbce, w której szybko rozkłada się mniejszy od niej lejek szklanny. Po upływie tego czasu ciecz ochładza się natychmiast, zobojętnia 56–58 cc 6 krotnie norm. Na HO i uzupełnia do 250 cc. W 25 cc przesączu oznacza się dekstrozę według metody Allihn'a (str. ~~206~~).

Jednak i to doświadczenie nie jest stanowczem, ponieważ po uskutecznionym rozkładzie lewulozy znaleziona większa ilość dekstrozy niekoniecznie może pochodzić od dekstrozy znajdującej się w dodanym syropie niezmiareczanym, lecz także od dekstrozy znajdującej się w naturalnym miodzie.

M) Zastosowanie dializy.

W nowszych czasach (C. Haenle przekonał się) ~~udowodnia~~, że każdy miód nafałszowany syropem niezmiareczanym odróżnić można przy pomocy dializy od naturalnego miodu.

Do badania przeznaczony miód rozpuszcza się na gorąco w pięciokrotnej ilości wody, uzupełnia wyparowaną wodę, odbarwia roztworu oczyszczonym węglem zwierzęcym i polaryzuje po oziębieniu. Poczem ilość roztworu odpowiadającą 100 albo jeszcze lepiej 200 g miodu poddaje się działaniu dializy w płaskiem naczyniu, (Haenkle używa w tym celu ramy drzewianej na 34 cm długiej, na 20 cm szerokiej i na 2·5 cm głębokiej do której przymocowany jest papier pergaminowy), przez który bardzo wolno woda

przepływa, a dialyzator zanurzonym jest tylko na 1 cm poniżej zwierciadła wody. Woda przypływa z jednej strony, z przeciwnej zaś odpływa przez otwór mający 2 cm średnicy znajdujący się w dnie naczynia. Po upływie 12–14 godzin dialyza jest zazwyczaj ukończony i ciecz dialyzowana uzyskuje stałe skręcenie. Ciecz znajdująca się w dialyzatorze podparowuje się do 1/5 pierwotnej objętości, przesącza, w razie potrzeby jeszcze raz odbarwia oczyszczonem węglem zwierzęcem i wreszcie polaryzuje

Wszystkie miody nawet prawoskrętne pochodzące z kwiatów i drzew szpilkowych po dialyzie zachowują się obojętnie względem spolaryzowanego światła podczas gdy miody zafałszowane syropem ziemniaczanym posiadają po dialyzie (tj. ciecz znajdująca się w dialyzatorze) mniej lub więcej silne prawoskrętne własności.

Gdy więc stwierdzonem zostanie, że naturalne i syropem ziemniaczanym zafałszowane miody zachowują się rozmaicie w podobny sposób, to udowodnienie zafałszowań tego rodzaju będzie łatwo pojedyńczem jak i pewnem.

f) C-u-k-i-e-r A-r-k-a-d-j-u-s-z-y.

Zafałszowanie miodu cukrem trzcinowym wykryć można przez oznaczenie cukru i polaryzacyę przed i po inwertowaniu, przyczem uwzględnić należy że naturalny miód zawiera do 8–10% cukru trzcinowego.

200.

Wyskok
i przetwory wyskokowe.

A. Ciała w surowym stanie.

I. Woda.

Wskazówki podane co do wody używanej przy wyrabianiu piwa uwzględniać należy także przy wodzie używanej przy wyrabianiu wyskoku; por. prócz tego także „badanie wody" poniżej umieszczone.

II. Skrobiowate ciała w stanie surowym.

1. X Ziemniaki.

Co do oznaczenia wody i innych składników por. przy paszach, str. ~~242~~ wz. ~~251~~.

Szczegółowego opisu wymaga o-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-k-r-o-b-i.

a) N-a d-r-o-d-z-e c-h-e-m-i-c-z-n-e-j. 3 g jak najmielej sproszkowanej, na powietrzu wysuszonej substancyi bada się w sposób na str. ~~232~~ wskazany.

Cukier, dekstrynę itp. zawarte w ziemniakach można przytem pominąć, ponieważ wynoszą one w naturalnych ziemniakach od 0·1 – 0·3 %. Ziemniaki dłuższy czas przechowywane i przemarznięte zawierają ~~o tyle~~ już znacznie większe ilości cukru, dekstryny itd. tak że ~~te~~ je ~~zasługują już na uwzględnienie~~ należy uwzględniać.

W lekim razie 3-4 g substancyi na powietrzu wysuszonej lub około 20 g naturalnej, miałko utartej papki ziemniaczanej rozrabia się w moździerzu z zimną wodą, spłukuje do kubka szklannego, pozostawia do odstania się, przesącza, i jak długo woda fluoryzuje, dopóki się już nic więcej nie rozpuszcza. (por. lekkie oznaczenie miazgi w buraku cukrowym, str. ~~450~~).

W wodnym wyciągu oznacza się rozpuszczalne wodniki węgla w podobny sposób jak w wodnym wyciągu z pestky, str. ~~777~~.

b) P-o-d-s-t-a-w-y c-i-ę-ż-a-r-u g-a-t-u-n-k-o-w-e-g-o. W celach przemysłowych ilość skrobi oznacza się tylko według c.g. ziemniaków, ponieważ w ogólności ilość suchej substancyi i skrobi zawartej w ziemniakach zwiększa i obniża się wraz z ciężarem gatunkowym; odnosi się to co najmniej do wysuszonej substancyi, podczas gdy ~~bycie~~ ilość nie zawsze w tym samym stosunku odpowiada pewna ilość skrobi. Ponieważ jak przy burakach cukrowych stosunek cukru do „nicukrów", tak i przy ziemniakach stosunek skrobi do „nieskrobi" jest bardzo rozmaitym i zależnym od gruntu, uprawy, odległości pojedyńczych roślin od siebie i nawożenia (a zatem ~~tak~~ ~~to~~ przy jednym i tym samym c.g. ziemniaki mogą zawierać bardzo rozmaitą ilość skrobi.

W zasadzie jednak oznaczenie c.g. dostarczyć może wyłącznie dostatecznych wskazówek.

Z pomiędzy wielu metod stosowanych do oznaczenia c.g. przybierają

następujące:

Fig. 138. Przyrząd Sthomann'a

α) Metoda Sthomann'a; tej metody ~~znajduje~~ często ~~zastosowanie~~ używa się w pracowniach a polega ona na tem, że ~~oznacza~~ bada się objętość pewnego oznaczonego ciężaru ziemniaków, przyczem według formułki $s = \frac{g}{v}$ ~~podaje c.g.~~ (g = ciężarowi bezwzględnemu, v = objętości wydalonej wody, s = c.g.) obrachowuje się cięż. gatunkowy.

Przyrząd Sthomann'a składa się z cylindra szklannego o 3-5 l objętości, spoczywającego na śrubkach, służących do ustawienia go do poziomu, i z płytki metalowej, w której osadzony jest cieńki stożek metalowy.

Do cylindra wlewa się najpierwej wodę z jakiego większego naczynia, nakoniec zaś z biurety o tyle, aby koniec stożka metalowego dokładnie dotykał do zwierciadła wody; chwilę tę przy pewnej wprawie można bardzo łatwo uchwycić, jeżeli zachowuje się tę ostrożność, aby przy końcowem dolewaniu wody nie wstrząsać zwierciadłem wody.

Poczem odważa się pewną oznaczoną ilość ziemniaków (poprzednio starannie oczyszczonych i obsuszonych) i zapomocą lewarka mniej więcej tyle wody z cylindra upuszcza się, wiele ważą ziemniaki; zatem 1 l wody jeżeli ziemniaki ważyły 1040 g, albo 1·5 l przy 1 k 463 g ziemniaków.

Poczem bardzo ostrożnie wkłada się ziemniaki do cylindra tak, aby woda nie wypryskiwała na zewnątrz, przez co zwierciadło wody podnosi się prawie

aż do końca stożka metalowego; ~~poczem~~ wreszcie brakującą ilość wody dolewa się z burety o tyle aby koniec stożka znowu dokładnie dotykał zwierciadła wody. Jeżeli się teraz odejmie ilość dolanej wody z burety od ilości wody przez lewar wypuszczonej, to różnica poda nam ilość wody wypchanej przez ziemniaki.

Jeżeli przyjmiemy, że ziemniaki ważyły 1040 g, że z cylindra lewarkiem odprowadzona woda = 1000 cc = 1 l i że z burety dolano napowrót 71 cc, to ilość wody wypchanej (1000 − 71) = 929 cc, zatem c. g. ziemniaków

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1040}{929} = 1{\cdot}119,$$

której to liczbie odpowiada według tabl XIII 28·% suchej substancyi i 22·2% skrobi zawartej w ziemniakach.

Uw. Można też raz na zawsze oznaczyć ilość wody sięgającą w cylindrze aż po koniec metalowy i potem za każdym razem oznaczyć tylko tę ilość wody, jaka potrzebną jest aby dochodziła po koniec stożka metalowego po napełnieniu ziemniakami. Jeżeli przyjmiemy, że pierwsza ilość wody wynosiła 4025 cc, druga po włożeniu 1517 g ziemniaków 2668 cc to 1517 g ziemniaków wydaliły (4025 − 2668 =) 1357 cc wody, o. zatem $= \frac{1517}{1357} = 1{\cdot}118$, co odpowiada 27·8% suchej substancyi i 22·0% skrobi.

Przy oznaczaniu c. g. za pomocą tej metody potrzeba na to zwracać uwagę, aby oczyszczone ziemniaki miały tę samą ciepłotę co i woda i aby po zanurzeniu nie przylegały do nich bańki powietrzne, które zresztą można oddalić przez poruszenie lewarkiem.

β) Metoda (Fesca, Hürtrig, Reimann i i.) druga polega na prawie Archimedesa, że każde ciało podczas ważenia pod wodą traci tyle na swoim ciężarze, ile waży objętość cieczy wydalona przez to ciało.

Ponieważ zaś podług systemu metrycznego 1 cc wody = 1 g., to z straty na ciężarze pod wodą pewnego ciała o znanym ciężarze wynajduje się wprost jego objętość w centimetrach sześciennych.

Jeżeli ~~się~~ przyjmiemy, że 1037 g ziemniaków waży pod wodą tylko 115 g, to straciły one na ciężarze (1037 − 115 =) 922 g (czyli że ich objętość = 922 cc.) zatem

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1037}{922} = 1{\cdot}124,$$

a temu c.g. odpowiada 29·1% suchej substancyi i 23·3% skrobi.

Przy najstarszym systemie tego rodzaju wagi do ziemniaków (fig. 139) (Fesca), na szalkę e stawia się ciężarek 5 lub 10 k i na szalkę f znajdującą się nad wodą wkłada się tyle ziemniaków, aby wagę do równowagi doprowadzić; poczem przenosi się ziemniaki do koszyka g znajdującego się pod wodą. Ponieważ zaś teraz ziemniaki znacznie mniej ważą, zatem na szalkę f dokłada się więc tyle ciężarków, ile potrzeba, aby wagę ponownie do równowagi doprowadzić. Te ciężarki podają nam stratę na ciężarze ziemniaków pod wodą, czyli ich objętość, ponieważ gramy = centm. sześć.; jeżeli więc teraz odejmiemy ciężar f od ciężaru e, to różnica poda nam ciężar ziemniaków pod wodą, z której to liczby obrachować można c.g. ziemniaków w sposób powyżej podany.

Fig. 139. Waga do ziemniaków (Fesca).

Do ważenia używać należy wody przekroplonej albo przynajmniej deszczowej o ciepłocie 17·5° C. Kosz tak przy ważeniu nad wodą jako też i przy ważeniu ziemniaków pod wodą powinien się zanurzać w wodzie do jednakowej głębokości. To można bardzo łatwo osiągnąć jeżeli wodę w naczyniu utrzymuje się stale przy jednakowej wysokości. Ponieważ zaś w naczyniu przybywa wody przez wrzucanie ziemniaków do kosza, to zbytnią wodę odpuścić można przez kurek u dna naczynia się znajdujący albo w lepiej przez rurkę b. Ciężarek 5 lub 10 k położony na jednej stronie wagi zrównoważyć można ostatecznie przez dokładanie pokrajanych ziemniaków. Nie można używać ziemniaków nadgniłych, zmarzniętych, chorowitych lub zepsutych, niedojrzałych lub owiędniętych albo też silnie kiełkujących; tablice odnoszą się również do zdrowych ziemniaków.

Wagi do ziemniaków Hurtzig'a, Reimann'a i i. polegają na tej samej zasadzie.

2. Rodzaje zbóż.

Na uwzględnienie zasługują najwięcej kukurudza i żyto.

Co do oznaczenia ilości skrobi por. str. ~~231~~ i ~~232~~. Prócz tego pozostaje opisać tu jeszcze o-z-n-a-c-z-e-n-i-e w-y-c-i-ą-g-u podług Balling'a.

50 g miałko zmielonego zboża gotuje się z 500 cc wody aż do zupełnego rozklajstrowania się, przyczem ciecz ciągle się miesza ~~się~~ i uzupełnia wyparowaną wodę,

rozklajstrowaną masę ostudza do ciepłoty zacieru (brzeczki) na 60° C., dodaje 100 cc czysto przesączonego wyciągu słodowego — przysposobionego z 100 słodu i 1 l wody — i wytrawia na łaźni wodnej przy 60° C przez 4–5 godzin. Do wytrawiania nadaje się najlepiej przyrząd zacierowy z termoregulatorem, opisany pierwotnie przez Reischauer'a a poprawiony przez Soxhlet'a. — Po ostudzeniu rozcieńcza się zacier wodą aż do obj. 1 l, przesącza i albo — w celu znalezienia ilości wyciągu — 100 cc czystego przesączu podparowywa w odważonej parowniczce, wysusza przy przy 100° C aż do stałego ciężaru i nakoniec odważa, albo — oznacza się c.g. zacieru zapomocą cukromierza tj. c.g. cieczy mierzy się za pomocą cukromierzu Balling'a. W obu wypadkach odjąć należy ilość wyciągu (wz. liczbę cukromierza) zawartą w dodanym wyciągu słodowym. Por. tabl. XI.

Przyjąwszy, że cukromierz w dodanych 100 cc wyciągu słodowego, przyrządzonego w powyższy sposób wykazał 5°, w cieczy zaś do 1000 cc uzupełnionej 3·9°, to w litrze znajduje się w przybliżeniu 39 g wyciągu; od tej ilości odjąć należy jeszcze w 100 cc nastoju słodowego dodane 5° = 5 g wyciągu słodowego; z 50 g zboża pozostaje więc 34 g wyciągu czyli z 100 g zboża (34 × 2 =) 68 %; odpowiadają one w przybliżeniu (68 × 0·9 =) 61·2 % rozpuszczonej skrobi.

III. Cukrowate ciała w stanie surowym.

Takiem ciałem jest ogólnie używana melasa. Co do badania buraków cukrowych por. str. ~~431~~ i ~~433~~.

W melasie ilość ciał fermentujących wykrywa się jedynie tylko za pomocą areometru Beaumé'go. Porównanie stopni Beaumé'go z stopniami Balling=Brix'a podanem jest na tablicy XIII. Ten sposób oznaczania nie jest dokładnym, ponieważ melasa jest gęstą i zawiera prócz zanieczyszczeń wszelakiego rodzaju także i bańki powietrzne, w skutek czego c.g. oznaczony za pomocą areometru (ciężaromierza) nie jest dokładny; mimo to, że bańki powietrzne oddalić można przez mierne ogrzanie a nieczystości oddalić przez ~~prze~~ od sączenie w odpowiedni sposób ~~przez odpowiednie ciała~~, to zawiera melasa obok cukru jeszcze tak wielką ilość „niecukru", że proste oznaczenie c.g. nie może podać nie tylko rzeczywistej ale nawet i przybliżonej ilości cukru.

Z tego samego powodu zawodzi też tutaj optyczne badanie jak równie rozbiór na podstawie wagi; ponieważ zdolność strącania posiadają prócz cukru trzcinowego także i inne ciała optycznie nieobojętne, a przez działanie HCl na melasę w celu oznaczenia cukru na wagę za pomocą roztworu Fehling'a wraz z cukrem trzcinowym przeprowadzonym zostaje cały szereg ciał zawartych w melasie na takie ~~ciała~~ połączenia, które redukują również roztwór Fehling'a, tak, że w ten sposób ilość cukru musi wypaść za wysoką.

~~W tym wypadku~~ Wobec tego najlepiej jest oznaczyć ilość cukru za pomocą p-r-ó-b-y f-e-r-m-e-n-t-a-c-y-j-n-e-j:

100 g melasy najpierwej zakwasza się ~~słabo~~ małą ilością kwasu siarkowego, jeżeli melasa alkalicznie oddziaływa, rozcieńcza wodą aż do 1000 cc., 100 cc tego roztworu

(o 5–10% według ~~podania~~ ciężaromierza) ogrzewa miernie dla wydalenia CO_2, potem dodaje 10–20 cc świeżo wymytych, z wodą na rzadką papkę zarobionych drożdży gorzelnianych, mięszaninę spłukuje do kolbki, którą zatyka się podwójnie przedziurawionym korkiem. W jednym otworze umieszcza się rurkę z chlorkiem wapniowym, albo rurkę z kawałeczkami pumeksu zwilżonemi kwasem siarkowym, przez drugi otwór przeprowadza się aż do dna rurkę zagiętą, której otwór zamyka się kawałeczkiem rurki kauczukowej i ściskaczem; rurki zaś z chlorkiem wapniowym nie zatyka się zupełnie (por. fig. ~~137~~). Po złożeniu tego przyrządu odważa się całą kolbkę i pozostawia w spokoju przez pewien czas przy 25–30°C., dopóki za każdym razem odpowiednio oziębiona nie będzie już więcej tracić na wadze. Poczem ogrzewa się miernie kolbę, przeprowadza przez nią suchy strumień powietrza; całość po oziębieniu jeszcze raz waży i z straty na ciężarze (CO_2) obrachowuje cukier trzcinowy według zrównania:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4CO_2 + 4C_2H_6O$$

t. z. 1 cz. CO_2 odpowiada 1·943 cz. cukru trzcinowego albo, aby znaleść ilość cukru trzcinowego ~~znaczy~~ mnoży się ilość znalezionego CO_2 przez 2, ponieważ według Pasteur'a przy podobnych doświadczeniach tylko 95–96% cukru zamienia się na wyskok i CO_2.

Albo też pozostałą ciecz przekrapla się i w przekropie oznacza w-y-s-k-o-k w sposób poniżej podany i przez pomnożenie ilości wyskoku przez 1·859 a uwzględniając powyższą okoliczność przez 1·95 wynajduje się ilość cukru

krzeinowego.

Niekiedy się zdarza, że melasa zawiera w-o-l-n-e, l-o-t-n-e k-w-a-s-y t-ł-u-s-z-c-z-o-w-e, równie jak i kwas a-z-o-t-a-w-y, które utrudniają fermentacyę, w takim razie dodaje się do niej kwasu siarkowego w małym nadmiarze i podczas silnego wrzenia przekwasla cieczy do połowy (jeżeli melasa podczas gotowania silnie się wzbija z powodu wydzielonych kryształów siarczanu wapniowego, chlorku potasowego, to kryształy te należy przed gotowaniem oddzielić); przekrop zobojętnia się potem wodą barytową albo wapienną, nadmiar wapna lub baryty strąca CO_2, przesącza, przesącz podparowywa do suchości w odważonej parowniczy platynowej, odważa po wysuszeniu przy 100° C., wyżarza nad miechem, odważa pozostałość i przez dojście ciężaru drugiego od ciężaru pierwszego wynajduje się ilość lotnych kwasów.

Kwas a-z-o-t-a-w-y wykrywa się w widomy sposób klejkiem skrobi zawierającym jodek potasowy przy równoczesnem wkraplaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego.

IV. Słód i V. Drożdże.

Co do badania słodu (oznaczenia ilości wyciągu, zdolności fermentacyjnej) równie jak co do badania drożdży por. przy „piwie".

VI. Badanie słodkiego nasienia.

a) Badanie jakościowe.

1. Wykrycie przebiegu tworzenia się cukru.

Przebieg tworzenia się cukru w nacierze śledzi się w gorzelniach zapomocą roztworu jodowego (roztworu 1 cz. jodu i 2 cz. jodku potasowego w takiej ilości wody, aby ciecz brunatną była). Odczynnika dodaje się tylko do jasnego przesączu, który w gorzelniach w ten sposób się otrzymuje, że nacier przesącza się przez słomiane, bawełniane worki.

Przed dodaniem roztworu jodowego należy nacier oziębić; na 10 obj. nacieru dodaje się 1 obj. roztworu jodowego.

Rozmaite przejściowe utwory powstające przy przyswajaniu skrobi w maltozę barwią się z roztworem jodowym w następujący sposób:

rozpuszczalna skrobia na niebiesko,
amylodekstryna na fioletowo,
erytrodekstryna na czerwono,
achrodekstryna } powstają bezbarwne.
i maltoza }

Zniebieszczenie przesączku nacieru oznacza zatem, że proces nacierowy nie jest jeszcze ukończony i że się zupełnie nie udał, a zczerwienienie, że proces wprawdzie się udał, lecz że jego przebieg nie jest normalnym; brak zaś wszelkiego oddziaływania stwierdza normalny przebieg tworzenia się cukru.

2. Wykrycie nierozkwaszonej skrobi.

Worek do sączenia przeznaczony napełnia się do połowy zaciérem, silnie wygniata przez skręcenie worka, cześć pozostałości z worka daje się do wysokiego naczynia szklanego napełnionego wodą. Nierozkwaszona skrobia osadza się na dnie i może być wykryta zapomocą roztworu jodowego, po kilkakrotnem wymyciu wodą.

b) Badanie ilościowe.

1. Oznaczenie nierozkwaszonej skrobi.

1000 g zaciéru (wz. 1 L po oznaczeniu jego ciężaru) wlewa się do flaszki o obj. 8 – 10 L nalewa wody prawie do pełności, silnie skłóca i pozostawia do osadzenia się; po upływie jednego dnia ciecz ściąga się sewarkiem i czynność ta długo powtarza się (około 10 razy), dopóki nie wymyje się wszystkich rozpuszczonych części (maltoza i dekstryna); podczas gdy początkowo do osadzenia się mętów w cieczy potrzeba 24 godzin, to później można ściągać wodę z nad osadu trzy razy w przeciągu 24 godzin. Osad w ten sposób wymyty zbiera się na sączku, wodą jeszcze raz wymywa a nakoniec dopiero wyciskiem i eterem. Osad oddziela się od sączka jeszcze przed zupełnem zubożeniem się eteru, wysuszka go najpierwej przy 70–80 °C., potem na powietrzu i wreszcie odważa. Z osadu najdokładniej sproszkowanego odważa się (pewną) część np. około 3 g i oznacza w niéj skrobię według str. ~~202~~, podczas gdy w drugiej części wodę przez zupełne wysuszenie przy 105 °C. (por str. ~~242~~ – ~~245~~).

V. Oznaczenie stopni sacharometru, ~~dla~~ maltozy i ~~dla~~ dekstryny.

α) ~~Wykrycie~~ Oznaczenie stopni sacharometru. Ostudzony zacier cedzi się najpierwej przez suchy wełniany albo lniany stożkowaty worek ×) a potem sączy przez podwójny fałdowany sączek. Przesącz bada się sacharometrem Balling'a w ten sposób, że czysty suchy areometr wpuszcza się powoli do przesączu ostudzonego do ciepłoty normalnej (tj. do 17·5 °C.).

Sacharometr Balling'a podaje (ilość wyciągu wprost w odsetkach) zawartą w badanej cieczy.

Ciężar gatunkowy zacieru można również oznaczyć za pomocą piknometru albo wagi Westphal'skiej i wyszukać w tablicy stopnie sacharometru odpowiadające znalezionemu c.g. (Por. tabl. XI Balling'a i tabl. XII Brix'a dla cieczy zawierających więcej odsetek cukru). Stopnie areometrów Balling'a i Brix'a różnią się bardzo mało między sobą; te małe różnice nie mają w praktyce żadnego znaczenia.

Jeżeli czysty przesącz zacieru nie posiada normalnej ciepłoty, to odpowiednio

×) Delbrück zaproponował właściwy przyrząd w celu zapobieżenia w-y-p-a-r-o-w-y-w-a-n-i-u cieczy podczas przesączania. Przyrząd składa się z 4 miedzianych cylindrów o 10 cm średnicy i na 45 cm wysokich. W cylindry ~~tych nakrytych podczas przesączania miedzianemi przykrywkami~~ wkłada się worki napełnione cieczą i podczas przesączania się cieczy nakrywa miedzianemi przykrywkami.

do różnicy ciepłoty należy zrobić odnośną poprawkę.

W tym celu posługiwać się można odpowiednią tabliczką obrachowaną przez Pohl'a według pomiarów uskutecznionych przez Steinheil'a:

Ciężary gatunkowe przy 15·5° C.	Poprawka ciężaru gatunkowego dla 1° C.	Odsetki sacharometru.	Poprawka odsetek sacharometru dla 1° C.	Ciężary gatunkowe przy 15·5° C.	Poprawka ciężaru gatunkowego dla 1° C.	Odsetki sacharometru.	Poprawka odsetek sacharometru dla 1° C.
1·00406	0·000066	1.	0·0163	1·04712	0·000091	11	0·0274
1·00818	0·000067	2	0·0166	1·05161	0·000095	12	0·0235
1·01234	0·000069	3	0·0170	1·05613	0·000100	13	0·0244
1·01655	0·000071	4	0·0175	1·06066	0·000106	14	0·0261
1·02080	0·000073	5	0·0180	1·06521	0·000112	15	0·0277
1·02510	0·000075	6	0·0185	1·06977	0·000120	16	0·0296
1·02943	0·000078	7	0·0192	1·07434	0·000130	17	0·0321
1·03380	0·000081	8	0·0199	1·07891	0·000145	18	0·0354
1·03821	0·000084	9	0·0207	1·08348	0·000165	19	0·0394
1·04265	0·000087	10	0·0215	1·08805	0·000188	20	0·0446.

Jeżeli przyjmiemy, że areometr podaje 20° przy 30° C. i że należy zrobić poprawkę ~~×××~~ na 15·5° C., to różnica ciepłoty (30 − 15·5) = 14·5° zatem 20° ar-

charomeru = 20 + (14·5 × 0·0446) = 20 + 0·647 = 20·65° sach. popr; dalej 1·08805 c.g. = 1·08805 + (14·5 × 0·000188) = 1·08805 + 0·00270 = 1·09075 c.g. popr.

β) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e m-a-l-t-o-z-y. 10 g słodkiego naciaru rozcieńcza się woda do 250 cc. 25 cc tej cieczy gotuje się przez 4 minuty z 50 cc roztworu Fehling'a i dalej postępuje według wskazówek podanych na str. ~~204~~ wz. ~~230~~. Co do ilości „maltozy" odpowiadającej odważonej ilości miedzi por. tabl. V.

Maltozę można także oznaczyć za pomocą miareczkowania (podług Reischauer'a), jeżeli 5 cc w sposób powyżej rozcieńczonego naciaru zmięsza się w 6 rurkach odczynnikowych z 1, 2, 3, 4, 5 i 6 cc roztworu Fehling'a; i tak

	maltoza		maltoza
1 cc roztworu Fehling'a =	7·20 mg	4 cc roztworu Fehling'a =	29·32 mg
2 „ „ „ =	14·46 „	5 „ „ „ =	36·82 „
3 „ „ „ =	21·83 „	6 „ „ „ =	44·36 „

δ) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e d-e-k-s-t-r-y-n-y. 50 g słodkiego naciaru rozpuszcza się w wodzie w wysokiem naczyniu szklannem z wylewem i rozcieńcza do 250 cc.

50 cc tej cieczy miesza się z 150 cc wody i 15 cc HCl o c.g. 1·125, ogrzewa na łaźni wodnej przy 100° C. przez dwie godziny, kwas zobojętnia ługiem i całość po oziębieniu rozcieńcza wodą do 500 cc. 25 cc tak otrzymanej cieczy strąca się 50 cc roztworu Fehling'a według wskazówek podanych na str. ~~230~~.

Uw. Wielu otrzymania dokładnych wyników dodaje się do 25 cc zin-

wertowanego roztworu 2-3 cc octu ołowiowego, a to w celu strącenia fosforanów itp. Ciecz przesącza się, nadmiar ołowiu oddala za pomocą kwasu siarkowego. Ciecz przesączoną ponownie zobojętnia się ługiem sodowym i tak przysposobioną dopiero strąca roztworem Fehling'a.

Przy obrachowywaniu ilości dekstryny znalezioną ilość maltozy przeprowadza się w dekstrozę przez pomnożenie przez $20/19 = 1{\cdot}053$, ilość jej odejmuje się od całej ilości dekstrozy i pozostałość mnoży przez $0{\cdot}9$; np. jeżeli ~~zatem~~ znaleziono 12% maltozy i 18% dekstrozy, to ilość dekstryny $= [18 - (12 \times 1{\cdot}053)] \times 0{\cdot}9 = 4{\cdot}83\%$, zatem suma ciał ~~fermentujących~~ fermentujących $12 + 4{\cdot}83 = 16{\cdot}83\%$.

W 100 cz. fermentujących ciał jest 71·3% maltozy; jest to zatem stosunek maltozy do dekstryny (M:D); zaciery zawierają w ogóle 70-80% maltozy, 20-30% dekstryny.

3. Obrachowanie ilorazu czystości.

Jeżeli, jak powyżej, sacharometr wykazał $20{\cdot}65^\circ (= \underline{S})$ ~~i~~ ~~jeżeli~~ a) ilość ciał przefermentowanych (maltoza + dekstryna) ~~znaleziona na~~ $= 16{\cdot}83\% (= \underline{D})$, to iloraz czystości $\underline{Q}$ obrachowuje się według formułki:

$$\underline{Q} = \frac{\underline{D} \times 100}{\underline{S}}, \text{ czyli zatem } \frac{16{\cdot}83 \times 100}{20{\cdot}65} = 81{\cdot}50\%$$

czyli po przeprowadzeniu na w-a-r-t-o-ś-ć d-e-k-s-t-r-o-z-y (w tym wypadku $\underline{D} = 18$)

$$\underline{Q} = \frac{18 \times 100}{20{\cdot}65} = 87{\cdot}16\%$$

Iloraz dekstrozy jest naturalnie zawsze wyższym; pierwszy iloraz

obrachowany na maltozę + dekstrynę jest r-z-e-c-z-y-w-i-s-t-y-m i-l-o-r-a-z-e-m czystości.

4. Obrachowanie objętości

młota, roztworzonej i nie roztworzonej skrobi.

Jeżeli 1 l zacieru waży . . . . . 1086·4 g

części nierozpuszczalne (młoto) w 1 l zacieru 52·2 „

to części rozpuszczalne zawarte w 1 litrz: ważą 1034·2 „

Jeżeli tę ostatnią liczbę podzielimy przez c. g. przesączu zacieru np. przez 1·0813, to iloraz poda nam objętość cieczy a mianowicie $\frac{1034 \cdot 2}{1 \cdot 0813} = 956 \cdot 4$ cc; według tego objętość części nierozpuszczalnych = 43·6 cc. Jeżeli nierozpuszczalny osad wykazał (według b, 1 str. ~~[illegible]~~) 12·77% skrobi, zacier przesączony 132·48 g maltozy i 26·13 g dekstryny, to 1 l zacieru zawiera $\left(\frac{12 \cdot 77 \times 52 \cdot 2}{100} =\right)$ 6·66 g nieroztworzonej skrobi;

a 1 l zacieru (132·48 × 0·95 + 26·13 =) zawiera 151·98 g roztworzonej skrobi.

W ostatnim wypadku maltoza musi być przeprowadzoną na skrobię przez pomnożenie liczbą 0·95.

Ponieważ zaś 1 l zacieru zawiera 956·4 cc cieczy (przesączu), to ilość roztworzonej skrobi w 1 l zacieru $\frac{956 \cdot 4 \times 151 \cdot 98}{1000} = 143 \cdot 33$ g.

Z całej zatem ilości skrobi zawartej w 1 l zacieru (145·33 + 6·66 =) tj. z 151·99 g tylko $\frac{6 \cdot 66 \times 100}{151 \cdot 99} = 4 \cdot 38\%$ pozostało nieroztworzonych.

VII. Badanie przefermentowanego kacieru.

Przy badaniu przefermentowanego kacieru jeszcze więcej niż przy świeżym kacierze zwracać trzeba uwagę, aby podczas przesączania uniknąć wszelkiego zagęszczenia cieczy, jakie może być spowodowane przez parowanie cieczy (Por. str. 449).

1. Badanie na diastazę.

Ponieważ diastaza świeżego kacieru podczas fermentacyi działać ma na dekstrynę, do oznaczenie jej jest bardzo ważnem, szczególniej wtenczas, gdy przefermentowanie jest niedokładnem.

W tym celu M. Märcker postępuje w następujący sposób:

do 100 cc czystego przesączu kacieru dodaje 10 cc wrzątkiego kleiku skrobi — otrzymanego przez rozklejstrowanie 1 g skrobi w 100 cc wody — i ogrzewa przez pół godziny przy 60° C. Jeżeli jest dostateczna ilość czynnej diastazy, to po upływie tego czasu roztwór jodowy (str. ~~448~~) nie powinien wywoływać zabarwienia niebieskiego.

Lintner proponuje następującą próbę:

Kilka gruדek żywicy gwajakowej rozpuszcza się w odpowiedniej ilości ~~bezwod.~~ bezwod. (wyskoku; do 1–2 cc tego (świeżo przyrządzonego) roztworu dodaje się kilka kropel handlowego nadtlenku wodowego, przyczem powstające zmętnienie znika się przez dodanie bezw. wyskoku. Do takiego roztworu dodaje się kroplami czystego n-i-e g-o-t-o-w-a-n-e-g-o przesączu kacieru. Jeżeli kacier zawiera czynną dia-

stazę, to ciecz silnie niebieszczeje albo natychmiast albo po upływie kilku minut; 0·1 g diastazy rozpuszczone w wodzie do obj. 200 cc natychmiast w ten sposób oddziaływują, podczas gdy inne fermenty jak pepsyna, inwertyna zachowują się odwrotnie.

2. Oznaczenie maltozy.

Do 200 cc przesączonego zacieru w 1/4 l kolbie dodaje się 2-3 cc octu ołowiowego i kilka cc rozcieńczonego kwasu fosforowego, ciecz rozcieńcza się wodą do 250 cc, dokładnie miesza i przesącza. Do 50 cc przesączu wlanego do 1/4 l kolby dodaje się 5% kwasu siarkowego w małym nadmiarze w celu strącenia nadmiaru ołowiu i rozcieńcza wodą do 250 cc. Po przesączeniu odmierza się 25 cc z tej cieczy = 4 cc pierwotnego zacieru przesączonego i po zobojętnieniu kwasu siarkowego oznacza się w nich maltozę według str. ~~280~~.

3. Oznaczenie dekstryny.

200 cc przesączonego zacieru inwertuje się 10 cc HCl o c.g. 1·125 przez ogrzewanie przez 3 godziny na wrzącej łaźni wodnej. W dalszym ciągu postępuje się jak z słodkim zacierem, str. ~~480~~.

4. Oznaczenie za pomocą sacharometru; Oznaczenie stopnia przefermentowania.

Liczby podane przez sacharometr są jeszcze mniej dokładne dla przefermentowanego zacieru jak dla zacieru słodkiego, ponieważ w nim stosunek „niecukrów" do cukrów jest jeszcze wyższym, ~~i dalej~~ wreszcie ponieważ podczas fermentacyi tworzą

się prócz wyskoku jeszcze inne uboczne przetwory (jak kwas mlekowy, masłowy, octowy, glyceryna i ~~[illegible]~~, które powodują, że ~~podania~~ sacharometr ~~są~~ błędnie wskazuje.

Wyskok można oddalić przez gotowanie na łaźni wodnej 200 cc przesączonego zacieru, poczem ~~należy~~ ciecz uzupełnić wodą do pierwotnej objętości i wreszcie c.g. cieczy pozbawionej wyskoku, doprowadzonej do ciepłoty 17·5° C. ~~zbadać się~~ zmierzyć sacharometrem Balling'a wz. za pomocą wagi Westphal'skiej albo w piknometrze i odsetki wyciągu odpowiednio do znalezionego c.g. wyszukać ~~się~~ w tabl. XI.

Można także wpływ wyskoku na c.g. usunąć na podstawie rachunku, jeżeli się oznaczy p-o-z-o-r-n-y stopień przefermentowania (stopień sacharometru dla przesączonego zacieru zawierającego wyskok) i ilość wyskoku w zacierze.

A mianowicie jeżeli:

$\underline{S}$ = c.g. zacieru w tem przypuszczeniu, że nie zawiera wyskoku,

$\underline{S}_i$ = c.g. zacieru zawierającego wyskok,

$\underline{s}$ = c.g. mięszaniny wody i wyskoku, zawierającej tę samą ilość wyskoku co i zacier,

to otrzymuje się następujące zrównanie:

$$\underline{S} = \underline{S}_i + (1 - \underline{s}).$$

Jeżeli zaś $\underline{S}_i = 1{\cdot}006$ (czyli 1·5° sachrm.), $\underline{s} = 0{\cdot}9866$ (czyli 10% obj. wyskoku

to

$\underline{S} = 1{\cdot}006 + (1 - 0{\cdot}9866) = 1{\cdot}0194$ czyli 4·85° sacharometru (według tabl. wy

ciągowej Balling'a № XI.)

Następująca tablica podaje (wedle obrachowane) tej formułki wartości r-ż-e-c-z-y-w-i-s-k-e-g-o p-r-ż-e-f-e-r-m-e-n-t-o-w-a-n-i-a obrachowane n-a p-o-d-s-t-a-w-i-e o-b-i-e-r-w-o-w-o-m-e-g-o p-o-ż-o-r-m-e-g-o p-r-ż-e-f-e-r-m-e-n-t-o-w-a-n-i-a w o-b-e-c-n-o-ś-n-e-j i-l-o-ś-c-i w-y-s-k-o-k-u, jaką zawiera p-r-ż-e-s-q-c-z p-o-ż-e-f-e-r-m-e-n-t-o-w-a-n-e-g-o z-a-c-i-e-r-u:

Stopień rozrównego przefermentowania.	Stopień rzeczywistego przefermentowania zacierzu przefermentowanego, który zawiera wyskoku							
	7 % obj.	8 % obj.	9 % obj.	10 % obj.	11 % obj.	12 % obj.	13 % obj.	14 % obj.
0·4	2·85	3·15	3·45	3·75	4·05	4·33	4·60	4·88
0·6	3·05	3·35	3·65	3·95	4·25	4·53	4·80	5·08
0·8	3·25	3·55	3·85	4·15	4·45	4·73	5·00	5·28
1·0	3·45	3·75	4·05	4·35	4·65	4·93	5·20	5·48
1·2	3·65	3·95	4·25	4·55	4·85	5·13	5·40	5·68
1·4	3·85	4·15	4·45	4·75	5·05	5·33	5·60	5·88
1·6	4·05	4·35	4·65	4·95	5·25	5·53	5·80	6·07
1·8	4·25	4·55	4·85	5·15	5·45	5·73	6·00	6·27
2·0	4·45	4·75	5·05	5·35	5·65	5·93	6·20	6·46
2·2	4·65	4·95	5·25	5·55	5·85	6·12	6·39	6·66
2·4	4·85	5·15	5·45	5·75	6·05	6·32	6·58	6·85
2·6	5·05	5·35	5·65	5·95	6·24	6·51	6·78	7·05
2·8	5·25	5·55	5·85	6·15	6·44	6·71	6·98	7·24
3·0	5·45	5·75	6·05	6·34	6·63	6·90	7·17	7·44
3·2	5·65	5·95	6·24	6·54	6·83	7·10	7·37	7·63
3·4	5·85	6·15	6·44	6·73	7·02	7·30	7·56	7·83
3·6	6·05	6·34	6·63	6·93	7·22	7·49	7·76	8·02
3·8	6·24	6·54	6·83	7·12	7·41	7·68	7·95	8·22
4·0	6·44	6·73	7·02	7·32	7·61	7·88	8·15	8·41
4·2	6·63	6·93	7·22	7·51	7·80	8·07	8·34	8·61
4·4	6·83	7·12	7·41	7·71	8·00	8·27	8·54	8·80
4·6	7·02	7·32	7·61	7·90	8·20	8·46	8·73	9·00
4·8	7·22	7·51	7·80	8·10	8·40	8·66	8·93	9·20
5·0	7·41	7·70	8·00	8·30	8·58	8·85	9·12	9·39

Przykład: jeżeli sacharometer dla słodkiego zacieru i drożdży podaje 21·5°, dla przefermentowanego zacieru 2·27°, wreszcie jeżeli wydatek wyskoku = 9·5%, to stopień rzeczywistego przefermentowania według tabl. = 5·4; skutkiem tego ilość cukru podpadająca fermentacyi (21·5 − 5·4) = 16·1%.

Według mniemania M. Märcker'a poszczególne zaciery zachowują się jednak bardzo rozmajcie. Zacier ziemniaczany zawiera stosunkowo więcej niefermentujących „niecukrów" aniżeli cukru; w takim wypadku stopień jaki sacharometr wykazuje dla przefermentowanego zacieru odpowiada ilości wodników węgla zdolnych do fermentacyi, ponieważ liczne niecukrowate ciała o tyle podwyższają ~~podanie~~ stopnie sacharometru, o ile je obniża ilość wyskoku. Przy zacierach kukurudzanych zachodzi znowu od~~wrotny~~mienny przypadek, ponieważ one mają wyższy iloraz czystości tz. że zawierają stosunkowo większą ilość cukru niż „niecukrów", odwrotnie jak zaciery ziemniaczane.

5. Oznaczenie kwasu.

20 cc przefermentowanego, przesączonego zacieru miareczkuje się 1/10 norm. ługiem sodowym, ~~przy~~ stosując przytem metodę centkowanie (puszczanie kropel) ~~puszczanie kropel~~ cieczy na papier odczynnikowy.

1 cc 1/10 norm. ługu sodowego = 0·009 g kwasu mlekowego.

Ilość cc normalnego ługu spotrzebowanych do zobojętnienia 20 cc przesączonego zacieru nazywa się zwykle stopniami kwasowemi.

Kwas znajdujący się w przefermentowanym zacierze pochodzi częściowo od dodanych drożdży; niekiedy w celu osiągnięcia czyściejszej fermentacyi i większego wydatku dodaje się do zacieru kwasu siarkowego. Wykrywa się go według 4, str. ~~249~~. Najodpowiedniejszym do tego celu ma być kwas fluorowodowy, zaproponowany niedawno przez Effront'a, (albo fluorek sodowy lub amonowy w ilości 6 g na 100 l zacieru). A) Do dziś nie zauważono też jeszcze, aby ta mała ilość fluoru szkodliwie działała przy wypasaniu bydła młotem.

6. Oznaczenie wyskoku w przefermentowanym zacierze.

a) Przez p-r-z-e-k-r-o-p-l-e-n-i-e 200 cc zacieru nieprzesączonego lub też przesączonego, (~~Do~~ do badania używa się przesączu zazwyczaj) i robi ~~się~~ odpowiednią poprawkę dla ilości młota; poprawka ta nie jest pewną, dla tego lepiej jest badać naturalny zacier. Zbytniemu pienieniu się cieczy zapobiedz można (Märcker) przez dodanie kilku kawałeczków parafiny) wlewa się do kolbki na 400 cc, kolbkę łączy z chłodnicą (fig. 140) i przekrapla 100 cc cieczy do kolbki o tej samej objętości.

Po doprowadzeniu cieczy do normalnej ciepłoty 15·5°C oznacza się c.g. ~~tej-~~ ~~ze~~ za pomocą piknometru, wagi Westphal'skiej albo dokładnego alkoholometru. Areometr taki musi być bardzo mały, tak aby wygodnie pływał w 100 cc cieczy; podziałka dla 1% powinna być co najmniej na 10 mm długa a każdy taki areometr powinien mieć podziałkę dla 3%, a przestrzeń zaś każdej % powinna być jeszcze podzielona

na 5 części.

Co do % wyskoku odpowiadających c. g. por. tablicę XV i XVI. Znalezioną ilość odsetek wyskoku zawartego w 200 cc potrzeba potem podzielić jeszcze przez liczbę 2.

Jeżeli 100 cc cieczy przekroplonej rozcieńczy się do 200 cc, to znaleziony c. g. odpowiadać będzie wprost ilości odsetek wyskoku zawartej w pierwotnym zacierze.

b) P-o-ś-r-e-d-n-i-e o-z-n-a-c-z-e-n-i-e w-y-s-k-o-k-u z różnicy c. g. jaki posiada zacier zawierający wyskok i zacier pozbawiony wyskoku.

Jeżeli zacier zawierający wyskok uwolni się od wyskoku przez gotowanie i uzupełni ciecz do dawnej objętości, to ciężar gatunkowy zacieru podniesie się w tym samym stosunku jak c. g. mięszaniny złożonej z wyskoku i wody zawierającej tę samą ilość wyskoku.

Można zatem wnioskować o ilości wyskoku zawartej w zacierze według ciężaru gatunkowego ~~zbadanego~~ cieczy przed i po zagotowaniu.

Fig. 140. Przyrząd do przekraplania wyskoku.

Jeżeli S = c. g. zacieru przed gotowaniem,

" S_1 = " " " po zagotowaniu

a 1 = " " wody, to

$$S_1 : S = 1 : x,$$

albo $x = \frac{S \times 1}{S_1}$, albo $x = 1 - (S_1 - S)$.

W tym celu oznacza się przy 15°C. ciężar g. zacieru przesączonego i wykłóconego w ob-

szernej flaszce dla wydalenia z niego kwasu węglowego; ~~i doprowadzonego do 15·5°C, po-~~ ~~Zmi~~ po- ciecz podparowuje) czem ~~wygotowuje~~ (się ~~go~~ do połowy, ostudza, uzupełnia wodą ~~przy~~ 15·5°C. do 200 cc i oznacza c.g. cieczy (obecnie już) pozbawionej wyskoku.

Jeżeli $S = 1{\cdot}008$ (przed gotowaniem) a

$S_i = 1{\cdot}024$ (po gotowaniu), to

$$x = \frac{1{\cdot}008 \times 1}{1{\cdot}024} = 0{\cdot}9844 \text{ albo } x = 1 - (1{\cdot}024 - 1{\cdot}008) = 0{\cdot}9844.$$

Ciecz ~~zawierająca~~ będąca mięszaniną wyskoku i wody, mająca c.g. 0·9844 zawiera według tablicy XV. 9·79 odsetek na wagę albo 12·13 odsetek na objętość wyskoku.

Zatem zacier przesączony zawiera ~~więc~~ taką ilość wyskoku; aby zaś znaleść ilość wyskoku zawartą w naturalnym zacierze (z młotem), potrzeba uwzględnić objętość młota. Jeżeliby w 1 l zacieru znajdowało się 43·6 cc młota i 956·4 cc przesączonego zacieru, to ilość wyskoku zawarta w pierwotnym zacierze $\left(\frac{956{\cdot}4 \times 9{\cdot}79}{1000}\right) = 9{\cdot}36$ odsetkom ciężarowym. Inne metody służące do oznaczania wyskoku w zacierze nie są ~~w użyciu~~ używane.

VIII. Badanie wywaru.

Co do badania wywaru por. przy „paszy" str. ~~248~~. W podręczniku swoim „Handbuch d. Spiritusfabrikation" podaje M. Märcker sposób w jaki obrachować można skład wywaru z użytej ilości ciał surowych odpowiednio do otrzymanego wydatku wyskoku. Wychodzi on z tego założenia, że z wyjątkiem skrobi wszystkie inne składniki ciał surowych przechodzą do wywaru i że dla wszystkich

innych ubocznych produktów fermentacyi powstających ze skrobi trzeba robić poprawkę w miarę do ilości otrzymanego wyskoku z 1 k skrobi itd.

Skład ziemniaków można uważać za stały z wyjątkiem skrobi, którą każdorazowo oznaczać potrzeba; M. Märcker podaje dla ziemniaków i dla jęczmienia następujący skład pośredni:

	woda	Nh substancya	tłuszcz	skrobia	niefermentujące ciała wyciągowe	włókno drzewne	popiół
	%	%	%	%	%	%	%
ziemniaki	% x)	2·2	0·2	x	0·7	0·7	1·1
jęczmień	14·3	10·0	2·3	60·0	3·4	8·5	1·5

Przefermentowywanie skrobi wypada nieraz bardzo rozmajcie; śmiało można przyjąć, że w zacierach ~~które nastawione były na~~ (20% sacharometru) ze 100 cz. skrobi znajdującej się w ciałach do zacieru używanych nie ulega przefermentowaniu:

przy dobrym przebiegu procesu aż do 1·0 – 1·5° sachrm. = 15%,

" średnim przebiegu procesu aż do 1·5 – 2·0° sacharom: = 25%,

" złym przebiegu procesu aż do 2·0 – 4·0° sacharometru = 30%.

Ponieważ zaś jeszcze część skrobi podczas fermentacyi rozłożoną zostaje na uboczne przetwory (kwas mlekowy, octowy, itd.), to zalecić mogę aby nieprzefermentowane wodniki węgla obrachować według stopy wydatku wyskoku otrzyma-

x) Ilość wody zawartej w ziemniakach jest bardzo różną odpowiednio do ilości skrobi; przy 20·0% skrobi znajduje się 75·1% wody.

nego z 1 k skrobi, równocześnie jednak przyjąć pewną poprawkę co do wartości pożywienia ubocznych przetworów.

Że 100 cz. skrobi użytej do zacieru przechodzi w wywar:

jeżeli z każdego k skrobi wyciągnięto

60 % litr. = 10 części,

55 „ „ = 15 „

50 „ „ = 20 „

Wreszcie przyjąć można, że z 1000 litrowej przestrzeni zacierowej otrzymuje się przy dokładnym przyrządzie przekraplającym 1100 l, przy nie zbyt dokładnym przyrządzie 1300 l wywaru.

Na podstawie tego założenia podaje Märcker następujący przykład do obrachowania składu wywaru:

W przestrzeni zacierowej na 4000 l zaciera się 3000 klg ziemniaków; mają one zawierać 20 % skrobi. Na 100 k ziemniaków używa się 4 k jęczmienia na słód i drożdże; z 1 k skrobi wyciągnięto 55 l %, w wywarach więc pozostało według tego jeszcze 15 % z całej ilości skrobi do zacieru użytej. Przyrząd przekraplający nie jest w prawdzie jednym z najlepszych, lecz jeszcze dosyć dobrej konstrukcyi, według czego sądzić można, że 1000 l przestrzeni zacierowej wyda 1200 l wywarów.

Na podstawie powyżej przytoczonych liczb podających skład ziemniaków i jęczmienia otrzymujemy następujący przegląd:

	azotu	tłuszczu	skrobi	bezazotowych wyciągowych ciał	włókien drzewnych	ciał mineralnych
3000 k. ziemniaków zawierają	66·0	6·0	600	21·0	21·0	33·0 k.
120 k. jęczmienia zawierają	12·0	2·8	76·1	—	10·2	1·8 „
suma w zacierze	78·0	8·8	676·1	21·0	31·2	34·8 „

Ponieważ zaś wszystkie składniki prócz skrobi przechodzą do wywaru w ilości niezmienionej i podług powyższego zatłoczenia przy wydatku 55 l% rozkłada się 85% skrobi, to 4800 l. wywaru powstałe z powyższych 4000 l. zacieru zawierają następujące ilości pożywek:

azotu	tłuszczu	skrobi	bezazotowych wyciągowych ciał	włókien drzewnych	ciał mineralnych
78·0	8·8	101·4	21	31·2	34·8 k.
		122·4			

Jeżeli wywar rozdziela się równo na wszystkie sztuki w stajni, to obrachowanie jest bardzo pojedyńczem, należy tylko bezwzględną ilość pożywek podzielić przez ilość głów. Np. jeżeli powyższą ilością ma się obdzielić 80 sztuk bydła, to na głowę przypadną w postaci wywaru następujące ilości pożywek:

ciał azotowych	0·975 k.
bezaz. ciał wyciągowych	1·530 „
tłuszczu	0·410 „
włókien drzewnych	0·390 „
ciał mineralnych	0·435 „
suma substancyi suchej	3·440 k.

Jeżeliby zaś wypadło dla dogodności obrachować ilość pożywek zawartą w 100 l, to z 4800 l wywaru otrzymamy następujące liczby:

ciał azotowych	1·63 k,
bezaz. ciał wyciągowych . .	2·65 „
tłuszczu	0·18 „
włókien drzewnych . . .	0·65 „
ciał mineralnych . . .	0·77 „
suma suchej substancyi	5·78 k.

IX. Wskazówki do oceniania ruchu gorzelni.

Naturalną jest rzeczą, że w praktyce nie otrzymuje się teoretycznie obrachowanej ilości wyskoku z całej ilości skrobi do zacieru dodanej, ponieważ cały ruch połączonym jest z różnemi, częściowo nawet uniknąć się niedającemi stratami. Ustawiczne badanie ciał w stanie surowym, przetworów pośrednich i końcowych powinno dawać wyjaśnienie co do wysokości wydatku (zbioru) a względnie też czy straty obracają się w ~~dozwolonych~~ przyjętych granicach. Do ocenienia miarowego ruchu w gorzelni podaje M. Märcker następujące wskazówki:

1. Podczas zcukrzania nierozłworzona i od działania diastazy usuwająca się ilość skrobi wynosi:

przy dobrym	średnim	złym ruchu
1·5%	3%	4·5%.

2. Z zatartej i w ciało zdolne do fermentacyi przemienionej skrobi, nie ulega fermentacyi:

3·9%, 6·8%, 11·5%.

3. W uboczne przetwory przemienia się i jako wyskok wietrzeje:

9·5%, 13·5%, 16·8%

4. Suma strat:

14·9%, 23·3%, 32·8%;

zatem w wyskok przeprowadzonych zostaje

85·1% 76·7% 67·2%.

Z jednego k. skrobi otrzymuje się

60·5 55·0 48·0

l% wyskoku.

Wyskok, wódka i likiery.

Rozmaite gatunki wyskoku, wódki, okowity i likierów (koniaku, rumu i araku) bada się prawie w jeden i ten sam sposób. Jedynie co do wyciągu likiery wymagają więcej szczegółowego badania.

1. Oznaczenie cięż. gatunkowego.

Ciężar gatunkowy oznacza się w wiadomy sposób w piknometrze (str. ~~358~~) albo za pomocą wagi Westphal'skiej (str. ~~359~~).

c.g. wyskoków i chowid składających się jedynie z wyskoku i wody podaje zawartem w przybliżeniu ilość wyskoku.

7. Oznaczenie alkoholu w wyskoku bezwodnego.

J-l-o-ś-ć w-y-s-k-o-k-u b-e-z-w-o-d-n-e-g-o w % o-b-j. w czystych wyskowych cieczach, będących tylko mięszaniną wody i wyskoku oznaczyć można w następujący sposób:

a) za-p-o-m-o-c-ą a-l-k-o-h-o-l-o-m-e-t-r-u, k-t-ó-r-e-g-o d-o-k-ł-a-d-n-o-ś-ć s-t-w-i-e-r-d-z-o-n-a j-e-s-t u-r-z-ę-d-o-w-n-i-e.

Alkoholometry są to areometry, które zamiast c.g. bezwodnego wyskoku podają wprost ilość wyskoku w % objętościowych. Areometry są bardzo rozmaite, i tak dla cieczy zawierających od 0-60, do 50-100 % alkoholu itp.

Podczas mierzenia areometrem potrzeba na to zwracać uwagę, aby ciecz i przyrządy miały ciepłotę, jaka panuje przestrzeń w której doświadczenie przeprowadza się, jakoteż aby naczynia i przyrządy były zupełnie czyste i suche.

Fig. 141. Fig. 143. Fig. 142.

Ciecz przeznaczona do mierzenia alkoholometrem wlewa się do wysokiego naczynia szklannego dwa razy tak szerokiego w średnicy jak alkoholometr; naczynie musi być przeźroczyste i bez żadnych skaz.

Naczynie szklanne o byle tylko napełnia się cieczą wyskokową, aby po włożeniu do niej alkoholometru zawierała ciecz leżała kilka centimetrów poniżej brze-

gu naczynia. Po nalaniu cieczy ustawia się cylinder na stole, poczem powoli zanurza się przyrząd w cieczy, tak aby o ile możności uniknąć zwilżenia tej części rurki, która leży powyżej tego punktu, po jaki się przyrząd zanurza, jakoteż wznoszenia i zanurzania się rurki na około miejsca równowagi. Po upływie ½ lub 1 minuty od chwili zanurzenia (w słabszym wyskoku pozostawia się przyrząd dłużej niż w mocniejszym wyskoku) odczytuje się podziałkę alkoholometru w sposób przedstawiony na powyższych figurach:

a mianowicie wyszukuje się tę linię, w której zwierciadło cieczy przecina podziałkę rurki. Odnajdzie się ją z całą dokładnością, jeżeli trzymając głowę prostopadle ustawimy oczy poniżej zwierciadła cieczy, tak że widzieć można podłużno okrągłą płaszczyznę jako prostą linię utworzoną ze wzniesienia się cieczy na około rurki (fig. ~~141~~). Fig. ~~143~~ przedstawia wzniesienie się cieczy jako prostą linję, fig. ~~141~~ przedstawia tę samą linię widzianą od dołu jako podłużną okrągłą płaszczyznę, fig. ~~142~~ widziana z góry przedstawia rzeczywiste wzniesienie się cieczy.

Głowę ustawić należy w ten sposób, że ta linia do odczytania służąca pozostaje znacznie niżej od brzegu zwierciadła cieczy zwróconego do oka w sposób na fig. ~~143~~ przedstawiony i uwydatnia się silnie od podziałki alkoholometru.

Procentową wartość linii odczytania, leżącej w pobliżu kreski podziałki uważać należy przy mniej ważnych oznaczeniach jako dokładne podanie are-

metrus. Przy dokładnych oznaczeniach potrzeba porównać przestrzeń leżącą pomiędzy linią oderzbania a kreską podziałki leżącą poniżej z przerwą podziałki leżącej powyżej tej kreski i z tej przestrzeni oceniona ilość setnych części dodać do wartości dotychczasowych tej kreski podziałki, która leży najbliżej pod linią oderzbania.

Bezpośrednio po oderzbaniu stanu alkoholometru oderzbać potrzeba ciepłomierz. W ten sposób oznacza się „p-o-z-o-r-n-ą m-o-c" wyskoku dla danej ciepłoty. Pozorna moc równa jest r-z-e-c-z-y-w-i-s-t-e-j m-o-c-y tylko przy pewnej oznaczonej ciepłocie, a mianowicie przy 12 3/9° R. (= 15·5° C. = 60° F.), ponieważ cechowane alkoholometry tylko przy tej normalnej ciepłocie podają „rzeczywistą moc wyskoku w odsetkach objętościowych," (% obj. podług Gralles'a); pozorna moc wyskoku oznaczona przy innej ciepłocie jest wyższą od rzeczywistej mocy wyskoku przy ciepłocie p-o-w-y-ż-e-j + 12 3/9° R., niższą zaś przy ciepłocie p-o-n-i-ż-e-j + 12 3/9° R., ponieważ przy wzrastającej ciepłocie gęstość mieszaniny wyskoku i wody zmniejsza się o wiele więcej, niżeli równocześnie przybywa objętości szklanego alkoholometru.

W wyskokowej cieczy prócz stanu alkoholometru oderzbać należy i ciepłotę na ciepłomierzu umieszczonym w dolnej części przyrządu, przyczem oko ustawić należy w równej wysokości z skrzydłem słupa rtęciowego.

Do cechowanych normalnych alkoholometrów dodaną jest równocześnie tabelka dla uskutecznienia poprawek, z której oderzbać można wprost rzeczywistą moc wysko-

ku odpowiadającą różnym stopniom oznaczonym przy różnej ciepłocie.

Jeżeli zaś jest tylko mała ilość wyskokowej cieczy tak, że jej alkoholometrem odmierzyć nie można, to w takim razie oznacza się jej c.g. w piknometrze (str. ~~355~~) albo za pomocą wagi Westphal'skiej (str. ~~359~~) a z c.g. dochodzi się do setek wyskoku według tabl. XV.

b). O-z-n-a-c-z-e-n-i-e w-y-s-k-o-k-u b-e-z-w-o-d-n-e-g-o (alkoholu) p-r-z-e-z p-r-z-e-k-r-o-p-l-e-n-i-e.

Jeżeli wyskokowe ciecze prócz alkoholu i wody zawierają jeszcze inne ciała, to niepodobna jest oznaczyć ilości alkoholu za pomocą alkoholometrów. W takim wypadku ilość alkoholu oznacza się po przekropleniu w sposób podobny jak przy zacierze, str. ~~385~~.

W takich razach oznacza się najpierwej c.g. wyskokowej cieczy w piknometrze albo na wadze Westphal'skiej. Potem odkrapla się 2/3 cz. z pewnej oznaczonej, przy 15·5° C. odmierzonej objętości cieczy, przekrop ostudza, uzupełnia wodą w nowm. ciepłocie aż do pierwotnej objętości i oznacza c.g. w ten sposób rozcieńczonej cieczy. (100 cc przekrapla się aż do pozostałości 2-3 cc, przekrop ostudza do 15·5° C., i dolewa po znak wody przekroplonej o c. 15·5° C.)

Np. jeżeli 100 cc obrobiły rozcieńczy się 50 cc wody, a taj ciecz przekropli się 100 cc i c.g. przekropu oznaczy na 0·9439, to odpowiada on 44·86% obj. alkoholu; jest to stosunek objętości alkoholu zawartego w mieszaninie do objętości mię-

szaniny. Aby według tego otrzymać odsetki ciężarowe tj. stosunek bezwzględnego ciężaru alkoholu zawartego w mieszaninie do bezwzględnego ciężaru mieszaniny, należy pomnożyć odsetki objętościowe przez c.g. bezwodnego wyskoku i podzielić przez c.g. badanej cieczy wyskokowej a zatem w tym wypadku: $\frac{44{\cdot}86 \times 0{\cdot}7938}{0{\cdot}9439} = 37{\cdot}72\%$ ciężarowych, tz. wyskokowa ciecz o c.g. 0·9439 zawiera w 100 g 37·72 g. wyskoku bezwodnego. Tablice dla poprawki skopni wyskoku są tylko w ten sposób zestawione, że obok odsetek objętościowych podane są zarazem odpowiednie odsetki ciężarowe.

Chcąc w pierwotnej cieczy oznaczyć odsetki alkoholu na wagę (= A) (w ogólności tylko w wyskokowych cieczach), należy z pewnego oznaczonego ciężaru (= g) cieczy odkroplić pewien oznaczony ciężar (= D) i oznaczyć c.g. przekropu. Z c.g. obrachowuje się według tabelki w odsetkach ciężarowych (= d) ilość alkoholu zawartego w cieczy przekroplonej, poczem według nich obrachowuje się w odsetkach ciężarowych ilość alkoholu zawartą w pierwotnej cieczy A według porównania:

$$A = \frac{D \times d}{g}$$

Przyjęliśmy, że ~~odważyliśmy~~ odmierzyliśmy (100 cc likieru = 104·39 g (czyli o c.g. = 1·0439), że rozcieńczyliśmy (ciecz tę) 50 cc wody i potem z mieszaniny tej odkroplili śmy 100 cc, które wyparowały (c.g. 0·9519, to 100 cc tej wyskokowej cieczy waży 95·19 g. Temu ciężarowi gatunkowemu (0·9519) odpowiada 33·53 odsetek ciężarowych wyskoku bezw. tz. tyle ilość wyskoku bezw. zawarta jest w 100 g wody zawierającej wyskok mającej c.g. = 0·9519; ponieważ jednak nie mamy 100 g lecz tylko 95·19 g przekropu, to w nim

jest tylko $\left(\frac{95\cdot19\times33\cdot53}{100}=\right)31\cdot92$ g wyskoku bezw., a zatem w 100 g pierwotnej cieczy $\frac{31\cdot92\times100}{104\cdot39}$ czyli ogólnie $\frac{95\cdot19\times33\cdot53}{104\cdot39}=30\cdot37$ odsetek ciężarowych wyskoku (bezw. alkoholu). Ponieważ zaś c.g. czyli ciężar 100 cc czystej okowity jest w przybliżeniu równym przed i po przestopleniu, to w największej liczbie przypadków w tabelkach podane ciężarowi galinkowemu przekropu odpowiadające odsetki ciężarowe alkoholu mogą mieć takie samo znaczenie jak dla 100 g pierwotnej cieczy; np. jeżeli ciężar g pierwotnej cieczy = 0·9545, c.g. przekropu = 0·9519, to

$$\underline{A}=\frac{95\cdot19\times33\cdot53}{95\cdot49}=33\cdot42 \text{ odsetek ciężarowych,}$$

czyli 100 g okowity zawierają 33·42 g alkoholu; liczba zaś 33·42 różni się bardzo mało od liczby 33·53 podanej w tabelce.

Według str. ~~485~~ wynaleźć można także odsetki ciężarowe alkoholu w cieczy wyskokowej, jeżeli się podzieli c.g. cieczy wyskokowej przez c.g. cieczy pozbawionej wyskoku i uzupełnionej wodą do pierwotnego ciężaru:

jeżeli $\underline{S_1}$ = c.g. pierwotnej cieczy = np: 1·0439,

„ $\underline{S_2}$ = c.g. cieczy pozbawionej wyskoku i uzupełnionej wodą do pierwotnego ciężaru = np. 1·0967,

to c.g. wyskoku zawartego w cieczy

$$X=\frac{S_1}{S_2}=\frac{1\cdot0439}{1\cdot0967}=0\cdot9519;$$

jeżeli się (zaś) wyszukała ilość alkoholu $\underline{x}$ odpowiadającą temu c.g. wyskoku = $\underline{a}$ = 33·53 odsetek ciężarowych, to ilość alkoholu $\underline{A}$ w odsetkach ciężarowych w pierwo-

Innej cieczy

$\frac{A}{S_2} = \frac{a}{S_2}$ czyli w tym wypadku $\frac{33{\cdot}53}{1{\cdot}0967} = 30{\cdot}58$ ods. ciez.,

tz. odsetki ciężarowe alkoholu obrachowuje się w wyskokowej cieczy, jeżeli ilość wyskoku odnoszącej się do c.g. wyskoku podzieli się przez c.g. cieczy pozbawionej wyskoku.

Ilość wyskoku oznacza się w wszystkich cieczach zawierających wyskok i wodę najodpowiedniej według pojedyńczej metody przez przekroplenie i przez oznaczenie c.g. przekropu przy norm. ciepłocie 15·5° C.; przy cieczach wyskokowych zawierających wiele c-i-a-ł w-y-c-i-ę-g-o-w-y-c-h oznacza się równocześnie i c.g. cieczy pozbawionej wyskoku przy normalnej ciepłocie 15·5° C. i po uzupełnieniu jej wodą do pierwotnego ciężaru (nie nad objętości). Zatem, jeżeli przekraplaliśmy 100 cc likieru (o c.g. 1·0439), to pozostałość należy uzupełnić wodą aż do 104·39 g. (a nie pojedyńczo do 100 cc).

Jeżeli w ostatnim wypadku oznaczy się także i c.g. przekropu (w 100 cc, jeżeli pierwotnie odmierzono 100 cc likieru), to oznaczenie to służyć może do sprawdzenia pośredniego oznaczenia alkoholu (przez podzielenie pierwotnego ciężaru przez ciężar cieczy pozbawionej wyskoku i doprowadzonej do pierwotnego ciężaru). Ostatnie oznaczenie służy zarazem do sprawdzenia bezpośredniego oznaczenia wyciągu a obrachowanego według tablicy XI, XIII a i b.

Przy przekraplaniu wyskokowej cieczy zwracać uwagę należy, czy wywietrzują się przytem p-o-d-n-e b-ą-b-e-l-k-i; w takim razie więc, gdy się oznacza c.g. przekropu, dodać należy przed przekraplaniem małą ilość tłuszczu, jeżeli wywietrzuje się

a-m-o-n-i-a-k, to przekrop należy jeszcze raz przekroplić z małą ilością kwasu winowego. Jeżeli ciecz pieni się to dodaje się małą ilość kwasu garbnikowego, przy wzbijaniu się zaś cieczy kilka małych kawałeczków marmuru albo skrętkę z drutu platynowego.

Cieczy pozostającej po przekropleniu a zawierającej podobne dodatki nie można używać do oznaczenia ciężaru gatunkowego, lecz ~~dopiero~~ tylko inną część próbki cieczy, z której wydala się wyskok przez ogrzewanie w parowniczce na łaźni wodnej i potem w miejsce wyparowanej dolewa przekroplonej wody aż do pierwotnego ciężaru.

c) Pomijam inne m-e-t-o-d-y służące do o-z-n-a-c-z-e-n-i-a a-l-k-o-h-o-l-u w cieczach wyskokowych, jak w-a-p-o-r-y-m-e-t-r-y-c-z-n-ą Geissler'a, d-i-l-a-t-o-m-e-t-r-y-c-z-n-ą Silbermann'a, dalej e-b-u-l-i-o-s-k-o-p, l-i-k-w-o-m-e-t-r Musculus'a i k-r-o-p-l-o-m-i-e-r-z Duclaux'a, ponieważ wyróżniają się znacznie od powyższej metody a otrzymane wyniki nie zawsze są stanowcze i dokładne.

3. Oznaczenie niedogonu.

Do oznaczenia niedogonu w cieczach wyskokowych polecić można w pierwszej linii metodę

a) Röse'go, zmienioną przez Stützer'a i Reitmair'a, równie jak i przez Eu. Sell'a.

Chloroform posiada tę własność, że bardzo łatwo odciąga z wodnego roztworu wyższe szeregi alkoholów z grupy metanu, podczas gdy alkohol etylowy ~~rozpuszczonym zostaje przy pewnem rozcieńczeniu tylko w bardzo małej ilości~~ rozcieńczony do pewnego stopnia rozpuszcza się w nim do pewnego tylko stopnia.

~~w jednej~~ jeden i ten sam wyskok kłóci się ~~raz~~ w jednem naczyniu (bez dodatku alk. amyl., w drugiem zaś ~~wyskok tecz~~ z domieszką małej ilości alkoholu amylowego, w obu razach z równemi ilościami chloroformu, to w drugim przypadku objętość chloroformu znacznie się powiększy.

Röse zużytkował to zachowanie się chloroformu względem alkoholu etylowego i alkoholu amylowego, aby obrachować zdolność chloroformu do nasycania się 50% wyskokiem i oznaczyć przyrost objętości chloroformu przy dodawaniu coraz to większych ilości alkoholu amylowego.

Stützer i Reitmair zmienili tę metodę o tyle, że do rozbioru polecili 30% w miejsce 50% wyskoku, Herzfeld nadał zaś inną postać przyrządowi używanemu do kłócenia, w skutek czego bardzo wygodnie można odczytać wysokość warstwy chloroformu.

Powyżsi autorowie i ces. urząd zdrowia przeprowadzili liczne badania z czystym 30% wyskokiem i z alkoholem etylowym i amylowym zmięszanemi w rozmajtych stosunkach, na podstawie których ułożone tablice podają wprost ilość alkoholu amylowego czyli niedogonu z powiększenia się warstwy chloroformu.

Eug. Sell podaje, że w pracowni ces. urzędu zdrowia jest używany przyrząd Röse'go i Herzfeld'a, przedstawiony na fig. ~~144~~.

Dolna brzuszkowato wydęta część przyrządu aż po najniższą kreskę

oznaczoną liczbę 20 obejmuje dokładnie 20 cc i po tę kreskę nalewa się chloroformu.

Rurka po nad tą częścią będąca podzielona jest od 20 cc do 26 cc. Pojedyńcze zaś cc podzielone są jeszcze kreskami na 0·05 cc. Górna gruszkowata część o pojemności około 150 cc wyciągnięta jest w szyjkę, której otwór podczas kłócenia zatyka się korkiem.

W celu wykrycia niedogonu 100 cc wódki, koniaku itp. przekrapla się z kilku kroplami ługu sodowego, aż do chwili, kiedy do odbieralnika przejdzie 80 cc cieczy.

Nawet bezbarwne wódki należy z ługiem przekraplać, aby oddzielić wszelkie żywiczne domieszki i barwiki, które mogą pochodzić z beczek) jak również aby rozłożyć w cieczy znajdujące się estry.

Olejki lotne, których najwyższa ilość wynosić może od 0·04–0·045 %, nie mają żadnego wpływu, szczególniej wtenczas, gdy badaną wódkę przekrapla się z ługiem sodowym.

Przekrop uzupełnia się do 100 cc dokładnie miesza i oznacza w niej ilość wyskoku przez zbadanie c.g.

Fig. 144. Przyrząd Röse'go i Herrfeld'a.

Ilość wyskoku prawie w wszystkich wódkach przenosi 30%. Zatem prawie w wszystkich przypadkach potrzeba dodawać wody, aby odpowiednio wyskok rozcieńczyć.

Zatem z przekropu o wiadomej ilości wyskoku ściąga się pipetą 50 cc = 50 cc wódki i rozcieńcza taką ilością wody, że wódka zawiera dokładnie 30% objętościowych czyli że c.g. jej = 0·96564.

Jeżeli nie ma pod ręką tabliczki rozcieńczeń, to ilość potrzebną do rozcieńczenia wyskoku do 30% objętościowych ~~[illegible]~~ można bardzo łatwo obrachować.

Jeżeli v oznacza ilość wyskoku w przekropie w % objętościowych wyrażoną i jeżeli do niego należy dolać x wody, aby ilość wyskoku sprowadzić do 30% objętościowych, to po dodaniu x wody objętość cieczy $= 100 + x$ i to z pierwotną ilością v cc wyskoku.

Zatem $(100 + x) : v = 100 : 30$.

Dodatek zatem wody do 100 cc przekropu:

$$x = \frac{100v - 3000}{30} = \frac{10v - 300}{3}.$$

Albo też według formułki:

$$x = \frac{100(p - p_1)a}{p_1},$$

przyczem p = początkowej ilości alkoholu w cieczy, p_1 = żądanej ilości alkoholu w odsetkach ciężarowych, a = c.g. pierwotnego wyskoku, x = jak powyżej ilości cc wody, którą należy dodać do 100 cc wyskoku. Obrachuwując zatem według tej formułki potrzeba wyszukać w tablicy XV wielu odsetkom ciężarowym odpowiadają podane i poszukiwane odsetki objętościowe.

Zmniejszanie się objętości cieczy powstające przy mięszaniu wyskoku z wodą, nie jest przytem uwzględnionem.

K-o-n-i-e-c-z-n-i-e j-e-d-n-a-k p-o-t-r-z-e-b-a z-a-c-h-o-w-a-ć t-ę o-s-t-r-o-ż-n-o-ś-ć, a-b-y p-r-z-y p-r-z-e-p-r-o-w-a-d-z-a-n-i-u d-o-ś-w-i-a-d-c-z-e-n-i-a w-y-s-k-o-k-o-w-a c-i-e-c-z m-i-a-ł-a c-i-e-p-ł-o-t-ę 15°C.

Następująca tablica podaje wprost wysokość dodatku wody do 100 cc przekropu, aby ciecz zawierała 30% objętościowych wyskoku.

Określenie wyskoku do 30% obj. przy 15° C.

Do 100 cc alkoholu wykorzystującego odsetek objętościowych	potrzeba dodatku wody	Do 100 cc alkoholu wykorzystującego odsetek objętościowych	potrzeba dodatku wody	Do 100 cc alkoholu wykorzystującego odsetek objętościowych	potrzeba dodatku wody	Do 100 cc alkoholu wykorzystującego odsetek objętościowych	potrzeba dodatku wody
30	0·0	44	47·1	58	94·9	72	143·2
31	3·3	45	50·5	59	98·3	73	146·7
32	6·6	46	53·9	60	101·8	74	150·2
33	10·0	47	57·3	61	105·2	75	153·6
34	13·4	48	60·7	62	108·6	76	157·1
35	16·7	49	64·1	63	112·1	77	160·6
36	20·1	50	67·5	64	115·5	78	164·1
37	23·4	51	70·9	65	119·9	79	167·6
38	26·8	52	74·3	66	122·4	80	171·1
39	30·2	53	77·7	67	125·9	81	174·6
40	33·5	54	81·2	68	129·4	82	178·1
41	36·9	55	84·6	69	132·8	83	181·6
42	40·3	56	88·0	70	136·3	84	185·1
43	43·7	57	91·4	71	139·7	85	188·6.

Już powyżej powiedzieliśmy, że do badania bierze się tylko połowę przekropu uzupełnionego do 100 cc. Odmierza się zatem pipetą 50 cc przekropu do kolbki na 100 cc i dodaje połowę obrachowanej wody albo połowę wody wynalezionej według tabliczki rozcieńczenia i kolbkę uzupełnia się po znak czystym 30% wyskokiem, który przysposabia się przez zmięszanie czystego bezw. wyskoku z wodą.

Przez ponowne oznaczenie ciężaru gatunkowego należy się przekonać, czy rozcieńczony wyskok zawiera dokładnie 30% objętościowych alkoholu, a w przeciwnym razie przez dodanie kilku kropel bezw. wyskoku lub wody należy doprowadzić ciecz, aby zawierała dokładnie 30% objętościowych alkoholu.

Mały nadmiar powyżej lub poniżej 0·1% obj. alkoholu powoduje już znaczne różnice; % objętościowe mogą według Stützer'a wahać się co najwyżej pomiędzy 29·95 — 30·05%.

Do takiego dokładnie 30% obj. zawierającego wyskoku dodaje się 1 cc kwasu siarkowego c. g. 1·286, aby zapobiedz utworzeniu się błonki jaka powstaje podczas kłócenia pomiędzy warstwą wyskoku a chloroformu.

Do przyrządu zupełnie suchego nalewa się przez rurkę tejkiem zakończoną ~~w tejek wydętą~~ chloroformu o ciepłocie 15° C. aż po najniższą kreskę czyli po liczbę 20, tak że po zanurzeniu przyrządu w wodzie o 15° C. kreska leży w pośrodku pomiędzy górną a dolną częścią wklęsłego zwierciadła cieczy.

Na chloroform nalewa się 30% wyskok zaprawiony kwasem siarkowym

i mający dokładnie ciepłotę 15° C., przyrząd napełnia się korkiem (nie zabezpieczą kauczukowym) i przez odwrócenie przyrządu sprowadza się obie ciecze do gruszkowatej części przyrządu i kłóci przez 2–3 minut, poczem cały przyrząd wstawia się do wody o 15° C. i wyczekuje dopóki się ciecz chloroformu od cieczy wyskokowej.

Poczem przelewa się ciecz jeszcze raz do gruszki, przyrząd obraca się kilka razy na około osi dla zebrania pojedyńczych kropelek chloroformu i wstawia do wody w normalnem położeniu i po pewnym czasie odczytuje, o ile powiększyła się warstwa chloroformu.

Przytem należy bardzo na to uważać, aby ciecz w której się przyrząd służy w całej swej wysokości posiadała około 15° C.; również pamiętać należy, że chloroform przy kłóceniu z rozcieńczonym wyskokiem, łączy się z pewną ilością tegoż wyskoku a zatem objętość swą powiększa.

Ces. urząd zdrowia podaje, że przy kłóceniu chloroformu z 30% czystym wyskokiem chloroform powiększa swą objętość o 1·64 cc, Müller i Reitmair powiększenie to oznaczyli na 1·4 cc.

W każdym razie różnica ta zależy od chloroformu i wyskoku użytego do rozcieńczenia. W każdej więc pracowni należy pod dokładnym rozbiorem oznaczyć pierwej punkt nasycania się chloroformu, używanego później do badania, czystym wyskokiem zawierającym dokładnie 30% objętościowych i przy próbie właściwej zmierzone powiększenie się objętości odjąć potem od powiększenia się objętości przy wy-

chowstałceniu wódki.

Na lab. stacyi doświadczalnej przekonano się, że 20 cc chloroformu powiększają swą objętość do 21·4 cc.

Przykład: jeżeliby warstwa chloroformu po wytrząśnieniu z wódką wynosiła 21·75 cc., to przyrost na objętości powstały skutkiem obecności niedogonu wynosi 21·75 − 21·40 = 0·35 cc, która to ilość według dołączonej tablicy odpowiada 0·20 niedogonu w 50 cc.

Powiększenie się objętości chloroformu i odpowiadająca jej ilość alkoholu amylowego przy użyciu do rozbioru 50 cc wyskoku o 30% obj. przy równoczesnem dodatku 1 cc kwasu siarkowego (c. g. 1·286) przy 15° C.:

Powiększenie się objętości chloroformu:	Ilość alkoholu amylowego w % objętościowych.	Powiększenie się chloroformu o 0·01 cc odpowiada % obj.
0·20	0·1	0·005
0·35	0·2	0·0057
0·50	0·3	0·006
0·65	0·4	0·0062
0·80	0·5	0·0063
0·95	0·6	0·0063
1·10	0·7	0·0064
1·25	0·8	0·0064
1·40	0·9	0·0064
1·55	1·0	0·0065

Ilość odsetek niedogonu podaną według tej tablicy potrzeba jeszcze przez 2 pomnożyć, aby otrzymać właściwą ilość niedogonu w %, ponieważ w tablicy znaleziona ilość odnosi się tylko do 50 cc przekropu wz. wódki.

Eug. Sell podaje w D. „Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte" J. IV 1888, str. 109* rozbiór wódek pochodzących z 265 różnych miejscowości Niemiec, w których znaleziono:

przy 84	próbkach	poniżej	0·05 %	obj.	niedogonu,
„ 55	„	pomiędzy	0·05 — 0·10 %	obj.	niedogonu,
„ 37	„	„	0·10 — 0·15 „	„	„
„ 50	„	„	0·15 — 0·20 „	„	„
„ 24	„	„	0·20 — 0·25 „	„	„
„ 6	„	„	0·25 — 0·30 „	„	„
„ 3	„	„	0·30 — 0·35 „	„	„
„ 2	„	„	0·35 — 0·40 „	„	„
„ 2	„	„	0·40 — 0·45 „	„	„
„ 2	„	„	0·45 — 0·58 „	„	„ (największą ilość).

b) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e n-i-e-d-o-g-o-n-u podług L. Marquardt'a.

Sposób jakościowego i ilościowego oznaczenia niedogonu, polegający na utlenieniu niedogonu na kwas waleryanowy podany przez Marquardt'a:

150 cc do badania przeznaczonej wódki rozcieńcza się wodą o tyle, aby

w cieczy znajdowało się 12-15% ciężarowych wyskoku bezw; kłóci trzy razy przez kwadrans z nową ilością tj. 50 cc chloroformu i chloroform oddziela na lejku. W celu lepszego zaś oddzielenia się warstw obu cieczy dolać można do mięszaniny kilka cc kwasu siarkowego. Zwykły chloroform nie nadaje się jednak do tego celu, należy zatem używać chloroformu otrzymanego z c-h-l-o-r-a-l-u. Około 220 g chloroformu wytrawia się przez 6 godzin w ciepłocie wrzenia na łaźni wodnej z 3·5 g dwuchromianu potasowego, 1·5 g kwasu siarkowego i 30-50 cc wody w kolbie w szyjkę której wstawia się chłodnicę prostopadle, chloroform odkrapla, przekrop wytrawia ~~się~~ przez pół godziny w kolbie z prostopadle ustawioną chłodnicą na łaźni wodnej z 1 g wodą odszlamowanego węglanu barowego i nakoniec odkrapla czysty chloroform. Jednak aby go otrzymać w stanie jeszcze czyściejszym, kłóci się go z rozczynem węglanu sodowego, potem kilka razy z wodą a wreszcie z węglem zwierzęcym i nakoniec przesącza, dodaje chlorku wapniowego i przekrapla z łaźni wodnej o tyle, aby pewna część chloroformu w kolbie pozostała.

Zmięszane razem 150 cc chloroformu kłóci się trzy razy z równą objętością wody za każdym razem przez kwadrans, poczem chloroform nie zawierający już wyskoku lecz całą ilość niedogonu ogrzewa się przez 6 godzin w ciepłocie wrzenia na łaźni wodnej w kolbie z prostopadle ustawioną chłodnicą z rozczynem 5 g dwuchromianu potasowego w 30 g wody i z 2 g kwasu siarkowego. Po skończonem utlenieniu treść flaszki wraz z chloroformem przelewa się do odpowiedniej

kolby, płaszcz wodą wypłukuje i przekrapla aż do pozostałości 5 g. Przekrop przedstawiający teraz dwie warstwy miesza się z węglanem barowym i ogrzewa przez 30 minut w kolbie z proskopadłe ustawioną chłodnicą. Potem odkrapla się chloroform, pozostałość podparowuje na łaźni wodnej aż do 5 cc, oddaczia od nadmiernego węglanu barowego, osad pozostały na sączku wymywa małą ilością wody, przesącz podparowuje do suchości na łaźni wodnej w parowniczce poprzednio odważonej i potem parowniczkę odważa ponownie. Odważoną pozostałość rozpuszcza się w wodzie i w kilku kroplach kwasu azotowego — przyczem w razie obecności alkoholu amylowego występuje silna woń kwasu walerjanowego — aż do 100 cc i w 50 cc oznacza ilość baru za pomocą kwasu siarkowego i ilość chloru za pomocą azotanu srebrowego. Ilość chlorku barowego odpowiadającą ilości chlorku srebrowego odejmuje się od całej ilości osadu a z pozostałej ilości baryty obrachowuje się ilość niedogonu w ten sposób, że w miejsce 1 drobiny baryty wstawia się dwie drobiny alkoholu amylowego, czyli że 1 cz. $BaO = 1{\cdot}231\, C_5 H_{12} O$. — Walerjanian barowy zawiera 45·13% BaO; przy doświadczeniach przeprowadzonych w celu stwierdzenia znalazł Marquardt tylko 40·07% BaO w tym osadzie, w czem też leży dowód, że znajdowały się tylko kwasy tłuszczowe należące do wyższego szeregu a nie było kwasów niższego szeregu np. kwasu octowego kłóry zawierałby 60·00% BaO.

Przykład: jeżeli znaleziony cały osad waży 0·1536 g a 50 cc roztworu zawierały 0·0175 g $AgCl$ i 0·0529 g $BaSO_4$, to

0·0175 g Ag Cl × 0·725 = 0·0127 g Ba Cl$_2$, razem w całości 0·0254; po odjęciu tej liczby od 0·1536 (0·1536 − 0·0254 =) pozostaje 0·1282 g. Jeżeli w 50 cc roztworu znaleziono 0·0529 g Ba SO$_4$, to odpowiadają one (0·0529 × 0·657 =) 0·0347 g Ba O; jeżeli się od tej ilości odejmie ilość Ba O (0·0127 × 0·736 =) 0·0093 odpowiadającą ilości Ba Cl$_2$, razem 0·0347 − 0·0093 = 0·0254 g Ba O, to pozostałość podaje ilość baru połączonego z kwasem walerjanowym w połowie osadu, czyli w całości 0·0508 g, która to ilość pomnożona przez 1·231 daje 0·0625 g alkoholu amylowego zawartego w 150 cc wyciągu czyli 0·041 % objętościowych alkoholu amylowego. 0·1282 g osadu wolnego od chlorku barowego zawierają 0·0508 g Ba O = 39·49 %. Ponieważ zaś walerjanian barowy wymaga 45·13 % Ba O, więc w tem jest dowód, że prócz alkoholu amylowego obecne są także inne wyższe alkohole (kaprylowy, enantowy) jakie zresztą można w naturalnym koniaku.

Jeżeli niedogonu znajduje się mniej niż 0·1 na kyjace w 30° wyciągu, to ~~podwaja~~ bierze się ~~przepisaną~~ podwójną ilość. Potrzeba tu jeszcze nadmienić, że za pomocą metody Marquardt'a wykrywa się zawsze mniejszą ilość fuzlu, niż za pomocą skombinowanej metody Röse'go, Mülzer'a i Sell'a.

c) W celu j-a-k-o-ś-c-i-o-w-e-g-o wykrycia niedogonu rozcieńcza się 30-40 g wódki wodą, aby ciecz zawierała do 12-15 % alkoholu, którego z 15 cc czystego chloroformu; roztwór chloroformowy wymywa przez kilkocie z równą objętością wody, wodę oddziela od chloroformu i chloroform pozostawia w otwartem

naczyniu, aby dobrowolnie wyparował i aby nawet woń chloroformu zupełnie znikła. Na pozostałość nalewa się małą ilość wody, dodaje 1-2 kropel kwasu siarkowego i potem powoli taką ilość roztworu nadmanganezianu potasowego, aby mięszanina jeszcze czerwoną była po 24 godzinach. Zmięszaną ciecz pozostawia się w spokoju w zakorkowanej flaszce. W krótce poczuć można woń aldehydu waleryanowego, potem waleryanianu amylowego, i nakoniec czystego kwasu waleryanowego, (po upływie 24 godzin) która jeszcze silniej występuje podczas ogrzewania. Woń ta nawet przy małej ilości fuzlu jest stosunkowo bardzo silną, tak że jej nie mogą zakryć obce sztucznie domięszane zapachy, np. eteryczny~~m~~ olejk~~iem~~ kminkowy~~m~~, anyżkowy~~m~~ itp.

Oprócz tej metody istnieje jeszcze cały szereg innych metod, które jednak nie mogą sobie rościć prawa do pewnej ścisłości. Np. H. Hager poleca wyskok rozcieńczać z wodą aż do 60%, dodać 1/10 obj. glyceryny, tą mięszaniną zwilżyć bibułę i badać woń po wyparowaniu wyskoku; w razie obecności fuzlu bibuła przez dłuższy czas zatrzymuje woń jemu właściwą.

4. Środki używane do zdenaturowania wyskoku.

Do zdenaturowania wyskoku używa się 5-10% octu drzewnego, 0·5% olejku terpentynowego, 0·5-1·0% zasad pyridynowych, 10% eteru siarkowego, mięszaniny złożonej z 200% wody i 3% kwasu octowego albo 30% octu zawierającego 6% kwasu octowego.

K-w-a-s o-c-t-o-w-y wykryć można w łatwy sposób przez przekroplenie i odmiareczkowanie cieczy przekroplonej.

Niekiedy się zdarza, że wyskok zawiera c-h-l-o-r-e-k w-a-p-n-i-o-w-y. W celu wykrycia jego podparowywa się pewną część wyskoku i w pozostałości oznacza ~~się~~ chlor rozczynem srebrowym a wapno szczawianem amonowym.

P-o-w-s-z-e-c-h-n-i-e u-ż-y-w-a-n-y ś-r-o-d-e-k d-o d-e-n-a-t-u-r-o-w-a-n-i-a w-y-s-k-o-k-u składa się:

z 2% octu drzewnego + 1% mięszaniny zasad pyrydynowych.

G. Krämer i C. Löwenberg podają następujące wskazówki do wykrycia tych dwóch składników:

a) W-s-k-a-z-ó-w-k-i d-o b-a-d-a-n-i-a o-c-t-u d-r-z-e-w-n-e-g-o.

α) Barwa: nie powinna być ciemniejszą od jasnego wina reńskiego.

β) C.g.: oznaczać należy za pomocą cechowanego alkoholometru.

γ) Punkt wrzenia. 100 cc octu drzewnego wlewa się do metalowej kolbki, którą łączy się z chłodnicą Liebig'a, za pomocą rurki opatrzonej w kulę w której umieszcza się ciepłomierz stustopniowy. Kolbę ogrzewa się miernie tak, aby ciecz do odbieralnika tylko kroplami przechodziła. Przekrop zbiera się do cylindra szklannego opatrzonego podziałką, ~~a~~ ilość ~~jego~~ zaś przekropu powinna wynosić 90 cc, gdy ciepłomierz dojdzie 75°C.

δ) Zdolność mięszania się z wodą. 20 cc octu drzewnego zmięszane

z 40 cc wody nie powinny nawet po dłuższym czasie wydzielać tłustych kropelek.

ε) Ilość acetonu. 20 cc octu drzewnego zmięszane z 40 cc NaHO o c.g. 1·3 powinny po pewnym czasie wydzielać co najmniej 4 cc octu drzewnego.

ζ) Zdolność przyjmowania bromu. 100 cc rozczynu bromku potasowego i bromanu potasowego, przysposobionych według wskazówek niżej podanych, mięsza się z 20 cc kwasu siarkowego poniżej podanego. Do tej mięszaniny, która zawiera 0·703 g bromu dolewa się ocet drzewny, wśród nieustannego mięszania z burety na 0·10 cc podzielonej aż do odbarwienia się cieczy. Do odbarwienia cieczy wystarczać powinno nie więcej nad 10 cc i nie mniej jak 7·5 cc octu drzewnego. ~~Poczem~~ Prócz tego flaszkę opatrzoną zatyczką szklanną napełnia się świeżo wyżarzonemi, jak groch wielkiemi kawałkami węgla i na ~~węgle~~ nie nalewa się mięszaninę równych ilości octu drzewnego i wody. Po upływie 12 godzin ciecz się przesącza. 30 cc tej cieczy powinny wystarczać do odbarwienia powyższego rozczynu bromowego. Dochodzenie zdolności pochłaniania bromu przeprowadzać należy przy pełnem świetle dziennem.

Przygotowanie powyższych rozczynów:

a) rozczyn soli bromowej. 2·447 g wysuszonego przez 2 godziny przy 100 °C i ostudzonego w suszni ch. cz. bromanu potasowego i 8·719 g ~~przygotowanego~~ ch. cz. bromku potasowego rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do obj. 1 l.

b) rozcieńczony kwas siarkowy. 1 obj. zgęsz. kwasu siarkowego mięsza.

się z 3 obj. wody i mieszaninę ostudza.

b) W-s-k-a-z-ó-w-k-a w c-e-l-u z-b-a-d-a-n-i-a z-a-s-a-d p-y-r-y-d-y-n-o-w-y-c-h.

α) Barwa. Barwa jest podobna do barwy octu drzewnego; ze względu jednak że mieszanina zasad pyrydynowych ciemnieje przy dłuższem przechowywaniu, można używać jeszcze cieczy posiadającej barwę wina niedary.

β) Zachowanie się względem chlorku żelazowego. 20 g roztworu pyrydyny (1 cc w 200 cc wody) miesza się z 5% wodnym roztworem chlorku żelazowego; po krótkiej chwili powinno wytrącić wyraźne zmętnienie.

γ) Punkt wrzenia. Oznacza się w podobny sposób jak przy occie drzewnym tylko przekrop powinien wynosić co najmniej 90 cc, gdy ciepłomierz wskaże już 140° C.

δ) Mieszanie się z wodą: jak przy occie drzewnym.

ε) Ilość wody. Po wytrząśnieniu 20 cc zasad w 20 cc Na HO o c.g. 1·4 wydzielić się powinno po pewnej chwili co najmniej 18 cc zasad.

ζ) Lotność. 4 krople mieszaniny zasad otrzymane na blaszce platynowej w płomieniu lampki Bünsen'a powinny się spalić płomieniem kopcącym i nie pozostawić żadnego osadu.

c) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e o-c-t-u d-r-z-e-w-n-e-g-o w w-y-s-k-o-k-u. W celu oznaczenia octu drzewnego w denaturowanym wyskoku przechwapla się na-

ści wodnej z nad węglanu sodowego zwietrzałego, oznaczonej ilości przechropu miesza się z równym ciężarem chlorku wapniowego, mieszaninę pozostawia przez 24 godzin, przekrapla ponownie i z pozostałości odciąga ocet drzewny przez wytrząsywanie jej wodą.

α) W celu oznaczenia ilościowego w przybliżeniu należy najpierwej przysposobić jodek metylu w ten sposób, że 1 cz. czerwonego fosforu oblewa się 5 cz. badanego wyskoku i powoli dosypuje 10 cz. jodu. Jodek metylu ogrzewa się z aniliną, a utworzoną metyloaniliną przeprowadza się w anilin fiolet—fiolet anilinowy za pomocą mieszaniny azotanu miedziowego, soli kuchennej i piasku. Barwik rozpuszcza się w alkoholu i ilość octu drzewnego oznacza się kolorometrycznie (przez porównywanie barw). Jeżeli wyskok jest czystym alkoholem etylowym, to wyskokowy roztwór (etyloaniliny) na barwę czerwonawą, fiołkową zaś w razie obecności 1% alkoholu metylowego.

β) C. de Poncy rozdziela etyl od metylu na podstawie rozmaitego stopnia rozpuszczalności szczawianów tych ciał; szczawian metylu rozpuszcza się łatwo w wodzie, szczawian zaś etylu bardzo trudno.

W 10 cc badanego wyskoku rozpuszcza się 10·8 g kwasu szczawiowego i roztwór wysyca gazem kwasu solnego.

Potem kolbę natłuszcza pozostawia się przez 24 godzin, po upływie tego czasu odlewa się z kolby 2 cc, miesza je z 10 cc wody, kłóci i ciecz odsącza. Ponieważ

szczawian metylu rozpuszcza się w wodzie rozpuszcza; to po zmieszaniu wodnego przesączu z amoniakiem otrzyma się więcej oxyamidu, niż przy użyciu równej ilości czystego szczawianu etylowego. Przez pewien szereg badań można oznaczyć ilość oxamidu, jaka się tworzy w wodzie używanej do opłókiwania jako szczawian etylowy.

Dla bezwodnego wyskoku pośrednia granica jest 6·6%. Dla szczawianu metylowego liczba ta leży pomiędzy 14·65–15% całej ilości alkoholu metylowego. Jeżeli podług powyższej metody zamiast alkoholu etylowego używa się mieszaniny alkoholu etylowego i alkoholu metylowego, ulanie w powyższy sposób i wodny poprzednio przesączony roztwór mięsza z amoniakiem w celu strącenia amidów, to ilość alkoholu metylowego obrachować można z ilości znalezionego oxamidu; na każde 1% alkoholu metylowego otrzymuje się 0·14–0·15 % ponad 6·6%.

8) W celu j-a-k-o-ś-c-i-o-w-e-g-o wykrycia a-l-k-o-h-o-l-u m-e-t-y-l-o-w-e-g-o według sposobu Cazeneuve'a i Collon'a rozpuszcza się 1 g nadmanganianu potasowego w 1 l wody i 1 cc tego roztworu dodaje się na każde 10 cc badanego wyskoku. Jeżeli wyskok jest czystym alkoholem etylowym, to odbarwienie ma do „barwy żółtej" trwa 20 minut. W razie obecności 1 cc alkoholu metylowego na 10 cc wyskoku, roztwór kameleonu odbarwia się po 4 sekundach.

Jeżeli w handlowej wódce znajdują się równocześnie olejki lotne, które

w podobny sposób redukująco na kameleon działają, to 30-40 cc wódki (według J. Habermann'a) kłóci się 2 razy na lejku nie zbyt silnie z 20 cc czystej oliwy prowanckiej, oddziela ciecz od oliwy i przesącza przez podwójny, poprzednio zwilżony sączek. Czysty przesącz nie posiada już ani śladu woni olejków lotnych, bo te przechodzą do oliwy — i można go w powyżej opisany sposób zbadać jednak w tym tylko wypadku, jeżeli nie zawiera cukru. Cukier oddziela się przez przekroplenie.

d) W-y-k-r-y-c-i-e o-l-e-j-k-u t-e-r-p-e-n-t-y-n-o-w-e-g-o, s-m-o-ł-o-w-e-g-o i e-t-e-r-u. Wydziela się je przez zmięszanie denaturowanego wyskoku z wodą i rozdziela następnie przez przekroplenie.

e) W-y-k-r-y-c-i-e p-y-r-y-d-y-n-y. Pewną ilość wyskoku podparuwuje się z małą ilością kwasu siarkowego a osad powstały ogrzewa z ługiem sodowym. Przez to uwolnionemi zostają z połączenia zasady pyrydynowe i rozpoznać je można po silnej narkotycznej woni.

O. Schweissinger dodaje do próbki wyskoku kroplami zgęsz. wyskok rozczynu rtęciowego, przyczem w wyskoku pyrydyną denaturowanym, tworzy się natychmiast osad gęsty, biały i krystaliczny. Przy rozcieńczeniu denaturowanego wyskoku w stosunku 1 do 10 wody osad powstaje natychmiast, przy rozcieńczeniu zaś 1:20 dopiero po kilku godzinach. Ciecze wyskokowe cukier zawierające należy pierwej przekroplić; w ten sposób wykryć można nawet 0·025% pyrydyny; postępując według tego sposobu można ją strącić ilościowo z mocnego wyskoku a przez zważenie

osadu wymytego alkoholem wysuszonego pomiędzy bibułą obrechować w przybliżeniu przez oznaczenie ilości rzęci.

W rozcieńczonych wyskokowych cieczach, jak np. wódce, można (według Schweissinger'a) oznaczyć ilość pyrydyny przez odmiareczkowanie cieczy 1/10 norm. kwasem, dodając równocześnie roztworu metylowej (phenolftaleina nie działa na pyrydynę; przyczem można się równocześnie przekonać o nieobecności alkaliów); badana ciecz jak długo miareczkuje się 1/10 norm. kwasem, aż początkowo złotożółta barwa zmieni się w podobną do wina czerwonego; 0·79 g. pyrydyny wymagają do nasycenia 100 cc 1/10 norm kwasu, zatem 1 cc kwasu odpowiada 0·0079 g. pyrydyny.

5. Badanie na aldehyd.

Do 25–50 cc wyskoku albo wódki (wz. przekropu z likierów) dodaje się roztworu fuchsyny, świeżo odbarwionej za pomocą kwasu siarkowego; w razie obecności aldehydu występuje silne zabarwienie czerwone (działanie bardzo silne).

Wyskok zawierający aldehyd redukuje podczas ogrzewania amoniakalny roztwór srebrowy i wydziela zredukowane srebro, przez co ściana cieczy ciemnieje.

6. Badanie na furfurol.

10 cc wyskoku, wódki lub przekropu miesza się z 10 kroplami olejku anilinowego i z 2–3 kroplami HCl; w razie obecności furfurolu powstaje zmien-

lub więcej czerwone zabarwienie. Dawniej oddziaływanie to przypisywano błędnie obecności alkoholu amylowego; według Nessler'a i Barth'a różne wyskoki oddziałują w podobny sposób lecz tylko w różnym stopniu.

7. Oznaczenie kwasów.

Ślady kwasów (k-w-a-s-u o-c-t-o-w-e-g-o) znajdują się prawie zawsze w każdym wyskoku i wódce. Do ilościowego oznaczenia używa się według J. Nessler'a i M. Barth'a najdogodniej 1/30 norm. wyskokowego ługu potasowego a fenolftaleiny za ukaziciela. Badacze ci znaleźli w 1 l wiśniówki 48–57% obj. bezw. wyskoku i 0·3–1·1 g wolnego kwasu (octowego).

Ed. List utrzymuje, że stałą częścią składową sprowadzonego rumu jamajcejskiego jest k-w-a-s m-r-ó-w-k-o-w-y. Aby stwierdzić naturę tych kwasów dodaje się do wódki dostateczną ilość ługu potasowego (ilość odpowiednią jak przy miareczkowaniu), podparowywa na łaźni wodnej do suchości, pozostałość ługuje wodą, dodaje małą ilość rozc. kwasu siarkowego i przekrapla w przestrzeni o rozrzedzonem powietrzu i przekrop bada co do natury kwasów lotnych w nim zawartych. Kwas mrówkowy silnie redukuje roztwór srebrowy.

Według H. Brummer'a prawdziwy rum n-i-e zawiera mimo to wolnego kwasu mrówkowego, lecz tylko małe ilości mrówkanu etylowego. Wolny kwas mrówkowy znajduje się tylko w tz. „esencyi rumowej," którą otrzymuje się przez przekraplanie mięszaniny wyskoku, kwasu siarkowego, nadniedo-

kwasu manganezu i skrobi.

O wiele ważniejszem jest wykrycie i oznaczenie kwasu s-i-n-o-w-o-d-o-w-e-g-o w wiśniówce otrzymywanej przez fermentacyę i przekroplenie soku wiśniowego (szczególniej z małych czarnych dziko rosnących wiśni). Kwas sinowodowy dostaje się do wódki z ziarn wiśniowych, których zazwyczaj nie rozgniata się do fermentacyi; przez potłuczenie ziarn nie polepsza się zazwyczaj smaku wódki, lecz tylko ilość kwasu sinowodowego i to 6–8 razy.

Wiśniówkę otrzymaną przez przekroplenie można też naśladować w ten sposób, że do odpowiednio rozcieńczonego wyskoku dodaje się małą ilość cukru naturalnego ~~lub~~ i albo sztucznego olejku z gorzkich migdałów albo wody z gorzkich migdałów.

Prawdziwa wiśniówka zaledwo że opalizuje z rozczynem azotanu srebrowego, a to dla tego, że zawiera bardzo małe ilości kwasu sinowodowego; prócz tego s-z-t-u-c-z-n-a wiśniówka nie powinna utracić swego zapachu gorzkich migdałów przez silne kłócenie z tlenkiem ~~srebrowym~~ rtęciowym (Hydr. oxyd. pp. rubr.), podczas gdy woń prawdziwej wiśniówki niknie zupełnie po wykłóceniu.

J. Nessler i M. Barth oznaczają ilościowo kwas sinowodowy w następujący sposób:

do 10 cc wiśniówki dodaje się 3 krople 0·5% rozczynu siarkanu miedziowego i 1·5 cc świeżo przysposobionego nastoju gwajakowego o barwie wina (5 g drze-

wa gwajkowego wytrawia się w 100 cc 50% wyskoku przez krótki czas, dopóki ciecz nie przybierze barwy wina). Rozczyn gwajkowy wlewa się ostrożnie na wierzch wiśniówki, aby na niej ~~ogólną~~ górną warstwę utworzył, potem nagle miesza razem przez przewrócenie zatkanej rurki odczynnikowej i porównuje moc niebieskiego zabarwienia z skalą świeżo w tym celu przysposobioną.

Do zrobienia skali zamiast wiśniówki używa się wody wawrzynowej z 50% wyskokiem. Ilość kwasu sinowodowego zawartego w wodzie wawrzynowej oznacza się według metody Liebig'a rozczynem srebrowym i ciecz tak rozcieńcza, że ciecze służące do porównywania zawierają w litrze od 2-10 mg albo według potrzeby i więcej mg kwasu sinowodowego. W tym celu najlepiej jest przysposobić 4 ciecze porównawcze, z których każda zawiera o 2 mg więcej kwasu sinowodowego.

J. Nessler i M. Barth znaleźli w ten sposób w 41 gatunkach prawdziwej wiśniówki na 1 l cieczy od 47-57% obj. alkoholu, wolnych kwasów od 0·3-1·1 g i 3-17 mg kwasu sinowodowego; ilość wapna wynosiła aż do 10 mg, ilość zaś miedzi (z naczyń do przekraplania użytych) od 0-9 mg w 1 l.

Jeżeli zachodzi potrzeba wykrycia w-o-l-n-e-g-o k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o, którego niektórzy fabrykanci dodają, aby wywołać „perlenie" ~~perłowanie~~ czyli musowanie lub aby w gorszej wódce „bukiet" tj. woń poprawić, to 150-200 cc wódki podparuwuje się do małej objętości i dodaje 12 cc 0·005% rozczynu błękitu

metylowego, przyczem w razie obecności wolnego kwasu siarkowego roztwór się odbarwia. Por. także przy „occie."

W celu wykrycia wolnego „kwasu solnego" przekrapla się 150–200 cc wódki i przekrop bada na chlor roztworem azotanu srebrowego.

8. Oznaczenie wyciągu i ciał mineralnych.

Wódki i ciecze wysokowe zawierają bardzo małą ilość wyciągu; 100 cc albo większą ilość cieczy (od)parowywa się do suchości na łaźni wodnej, pozostałość suszy (jak przy winie) przez 2 godziny w suszarni parowej i wreszcie dodatkowo. Odważona pozostałość żarzy się aż do białości i waży ponownie; pozostałość wyrażona podaje ilość ciał mineralnych.

Likiery zawierające wielką ilość cukru wysusza się w mniejszej ilości, tak aby otrzymać 1–2 g suchej substancji, do czego wystarczyć powinno 5–10–20 g likieru. Znaleziona ilość wyciągu sprawdzać też można za pomocą sacharometru, w tym celu z oznaczonej ilości na wagę likieru wydala się wysokich, studzi do normalnej ciepłoty, ciecz pozostałą uzupełnia wodą do pierwotnego ciężaru, oznacza ciężar gatunkowy cieczy pozbawionej wysokich i według znalezionego ciężaru wyszukuje się ilości wyciągu w tablicy XI.

9. Oznaczenie cukru i wyciągu roślinnego.

Cukier dodawany do likierów składa się prawie zawsze z czystego cukru trzcinowego; cukru ziemniaczanego nie używa się gotownie z tego powodu,

że zawarta w nim Dekstryna nie rozpuszcza się w cieczy wyskokowej lub co najmniej staje się powodem zmętnienia.

Jeżeli do likierów dodane są ~~zawierają~~ eterowe wyciągi roślinne, zawierające ~~składające się z~~ cukier i małej ilości organicznych kwasów, to ~~mogą zawierać~~ pewną ilość cukru ~~inwertowego czyli gronowego~~ może znajdować się pod postacią cukru inwertowego wz. gronowego.

W celu oznaczenia rodzaju cukru przysposabia się 1% rozczyn, tj. jeżeli likier zawiera 10% wyciągu, odważa się 10 g likieru, rozcieńcza je do 100 cc i w 25 cc tego rozczynu strąca cukier inwertowy według metody Allihn'a rozczynem Fehling'a; str. ~~230~~.

W dalszym ciągu badania 9 g likieru rozcieńcza się 70 cc wody i 10 cc 1/5 norm. HCl (o c.g. 1·0035 = 0·729 g HCl), ogrzewa przez 30 minut na łaźni wodnej, po oziębieniu zobojętnia ługiem sodowym i uzupełnia wodą do 100 cc. 25 cc tego rozczynu używa się znowu do oznaczenia cukru inwertowego według Allihn'a.

Od znalezionej ilości odejmuje się ilość gotowego cukru inwertowego, pozostałą resztę mnoży się przez 0·95, która podaje ilość cukru trzcinowego.

Jeżeli likier nie zawiera cukru inwertowego albo dekstryny, to cukier trzcinowy oznaczyć też można przez polaryzacyę. Odważa się zatem w takim przypadku normalne ciężary dla przyrządów polaryzacyjnych z podziałką ~~na cukru~~ ilość cukru wykazującą, zatem 26·048 g dla przyrządu Soleil = Bentzke = Scheibler'a na 100 cc rozczynu i polaryzuje w rurze na 200 mm długiej. Stopnie skręcenia wyrażają wprost odsetki ciężaro-

we cukru zawarte w ~~użytej substancyi~~ badanej cieczy. Aby przy przyrządach półzacienionych o podziałce kolistej obrachować ilość cukru w odsetkach, należy pomnożyć stopnie skręcenia przez 0·75.

Bezbarwne likiery polaryzuje się wprost, zabarwione zaś po odbarwieniu ich oczyszczonym węglem zwierzęcym albo wodnikiem glinowym (str. ~~[illegible]~~), zabarwione zaś barwikami anilinowemi po wykłóceniu z eterem.

Co do polarymetrycznego oznaczenia cukru trzcinowego obok cukru inwertowego według metody Clerget'a por. str. ~~[illegible]~~.

Ilość wyciągów roślinnych znajdującą się obok cukru trzcinowego obrachuwuje się z różnicy pomiędzy całą ilością wyciągu a między cukrem trzcinowym + inwertowym.

10. Oznaczenie olejków lotnych.

Jeżeli likiery zawierają olejki lotne, to wykrywa się je przez wykłócenie wyskokowej cieczy z eterem i resztę pozostałą po dobrowolnem wyparowaniu eteru przy zwykłej ciepłocie bada co do barwy i smaku. Albo też przy trudno zulatniających się olejkach lotnych wydala się wyskok przez ogrzewanie cieczy do 60–70°C., pozostałość kłóci z eterem naftowym w celu oddzielenia olejków lotnych, resztę zaś wytrawia się jeszcze bezw. wyskokiem który rozpuszcza glycerynę i żywice.

11. Oznaczenie wonnych esencyj.

Oznaczenie ich nawet w przybliżeniu jest prawie niemożebnem. Zazwyczaj jednak przekrapla się ciecz, aby w przekropie otrzymać zgęszczony roztwór

esencyi i przekrop miareczkuje rozczynem bromowym aż do wystąpienia barwy żółtej. Potem przysposabia się rozczyn z pewną oznaczoną ilością tej samej esencyi i w podobny sposób miareczkuje go rozczynem bromowym.

12. Oznaczenie rodzaju eterów.

W tym celu należy etery od cieczy odkroplić, przekrop gotować przez 15–30 minut z ługiem potasowym w kolbie, przyczem w jej szyjce ~~której~~ osadza się chłodnicę prostopadle. Następnie bada się woń odwaru i przekrapla ~~się~~ wydzielone alkohole.

W celu wydzielenia kwasów połączonych z potasem dodaje się do reszty nieprzekroplonej kwasu siarkowego aż do kwaśnego oddziaływania a wydzielone kwasy oddziela się przez przekraplanie albo przez kłócenie pozostałości z eterem.

13. Oznaczenie barwików.

Do dozwolonych barwików należą następujące ciała barwiące na

c-z-e-r-w-o-n-o: koszenila, karmin, krap (sok z czerwonych buraków i wiśni),

ż-ó-ł-t-o: szafran, krokosz, ostryż, (nagietki, szakłak),

n-i-e-b-i-e-s-k-o: rozczyn indystylu, lakmus, saftblau,

z-i-e-l-o-n-o: mięszaniny barwików żółtych i niebieskich,

f-i-o-l-e-t-o-wo: mięszaniny barwików niebieskich i czerwonych,

b-r-u-n-a-t-n-o: palony cukier i sok lukrecyowy.

Cukier palony (karamel) bywa najczęściej używanym do barwienia wódek, w celu nadania im pozoru starości (str. ~~[illegible]~~).

Ponieważ zaś karamel zawiera nieodtłoczony cukier trzcinowy, to w razie, jeżeli wódka słabo jest zabarwiona, należy podparować na taśmi większą jej ilość i pozostałość po zinwertowaniu i odbarwieniu zbadać na cukier roztworem Fehling'a.

Albo też postępując według metody Amthor'a do 10 cc cieczy wyjściowej dodaje się 30–50 cc paraldehydu i tyle wyjściowej, że ciecze się zmieszają; po upływie 24 godzin wydziela się karamel jako brunatna masa; osad rozpuszcza się w wodzie, podparowuje na taśmi wodnej, przesącza, przesącz bada na cukier przez dodanie 1 g chlorku fenylhydrazyny i 2 g octanu sodowego (por. str. ~~118~~). Jeżeli w cieczy znajduje się cukier, to powstaje żółty osad wz. żółte lub czerwonawe zabarwienie. Osad jest rozpuszczalny w amoniaku i strąca się znowu w kłaczkach na dodaniem HCl.

Jeżeli żółto-brunatne zabarwienie wódki pochodzi od garbnika z naczyń drewnianych, to roztwór chlorku żelazowego wywołuje czarno-zielonkawate zabarwienie.

Inną część cieczy podparowywa się z piaskiem do sucha i pozostałość wytrawia eterem albo alkoholem amylowym. C-z-e-r-w-o-n-e zabarwienie pochodzi może od fuksyny, oranżu itp. (por. przy „winie"); ż-ó-ł-t-a-e zabarwienie od oranżu, szafranu albo kwasu pikrynowego itp. (por. przy „maśle").

Do barwienia likierów używane są najczęściej barwniki anilinowe, sposoby wykrycia ich por. przy „winie."

14. Wykrycie ciał gorzkich.

G-o-r-z-k-i-e likiery zawierają niekiedy szkodliwe goryczki, jak aloes, gumigutę, błędę białą (Agaricus albus), liście senesowe, korzeń rzewieniu itp; z pomiędzy tych wszystkich ciał aloes jest podobno najczęściej używanym. Aloes zupełnie się nie rozpuszcza w eterze naftowym; w benzynie (benzolu) i chloroformie rozpuszcza się tylko ciało z rodzaju aloiny, alkohol amylowy rozpuszcza zaś aloinę.

Gorzki likier ~~można dla tego~~ zatem należy (podparować do zawiesistości ulopku i wykłócić kilka razy z bezbarwną benzyną (o p. w. 80° C); przy tem przejdą w rozczyn absyntyna, kolchicyna i kolocyntyna. Wyciąg benzynowy rozdzielić należy na 2 części: do jednej części dodaje się kwasu azotowego (c. g. 1·33–1·40 a zabarwienie fioletowe cieczy wskaże na obecność kolchicyny; do drugiej połowy dolewa się zgęsz kwasu siarkowego, który się barwi na czerwono wz. na fioletowo w razie obecności kolocyntyny i absyntyny. Ponieważ zaś kolocyntyna trudno się rozpuszcza w benzynie, to pierwotną pozostałość można wykłócić także z chloroformem i pozostały osad po jego wyparowaniu zbadać w ten sam sposób.

Resztę pozostałą po wytrawianiu benzyną, po ~~wyparowaniu~~ zulotnieniu się tejże wytrawia się alkoholem amylowym. Wyciąg ten nie powinien mieć smaku gorzkiego i powinien być bezbarwnym. Jeżeliby zaś po wyparowaniu na szkiełku zegarkowem pozostawił białą krystaliczną wydzielinę, to wnioskowaćby można o obecności „pikrotoksyny"; w razie obecności aloesu pozostaje żółta, niekrystaliczna masa. Ma ona smak gorzki charakterystyczny dla aloesu, tworzy osady z bromobromkiem

potasowym, zasadowym octanem ołowiowym, azotanem rtęciowym i z kwasem garbnikowym, — osad ten rozpuszcza się jednak w nadmiarze odczynnika, — redukuje alkaliczny roztwór miedzi i roztwór złotowy podczas ogrzewania; wreszcie jeżeli część osadu rozpuszcza się z kwas. kwasem azotowym, kwas azotowy podparowuje na łaźni wodnej, to pozostałe masa, która ogrzewana z tlenem potasowym i siarkiem potasowym przyjmie zabarwienie czerwone.

Reszta pozostała po wytrząśnieniu z alkoholem amylowym wytrząsa się eterem, przyczem następnie mogą przejść w roztwór: absynthyna, kwassyna, menyanthyna i gentkipikryna, z których pierwsze trzy redukują amoniakalny roztwór srebrowy, alkaliczny roztwór miedziowy i tworzą osady lub zabarwienia z bromobromkiem potasowym, jodojodkiem potasowym, kwasem garbnikowym itd.

Gumiguta rozpuszcza się łatwo w chloroformie; jeżeli taki roztwór podparuje się do suchości, to pozostaje żywica jako żółto czerwony proszek, który rozpuszcza się żółto-czerwono w amoniaku i w roztworze węglanu sodowego, strąca się zaś jako blado żółty proszek na dodaniem rozcieńczonych kwasów. Żywica z gumiguty rozpuszcza się czerwono w zimnym kwas. kwasie siarkowym i z tego roztworu wydziela się po dodaniu wody w stanie niezmienionym (to zachowanie się jest dla niej pouchające charakterystycznem).

Według <u>Dragendorff'a</u> rozmaite barwniki można także w ten spo-

sób rozdzielić, że rozczyny strąca się albo zasadowym albo obojętnym octem ołowiowym i strąty jużto zakwaszone jużto zaprawione amoniakiem wykłóca się z eterem naftowym. W ten sposób ciała gorzkie pochodzące z aloesu i korzenia goryczki zostają częściowo strącone od zasadowego octanu ołowiowego a nie od obojętnego octanu ołowiowego itd.

Inne metody służące do rozdzielenia znaleść można w dziele g. Dragendorff'a: Qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen, wz. w „Ermittelung von Giften" dalej w dziele König'a Chemie d. mensch. Nahrungs- u. Genußmittel tom. II i poniżej przy „piwie".

15. Wykrycie metali.

Przy przekraplaniu (wyskoku bezw.) miedź z rur chłodnicy łatwo się dostać może do wódek wz. do wyskoku; tem zaś więcej przejść może jej w rozczyn, im większą ilość wolnych kwasów zawiera przetwór fermentacyjny; J. Nessler i M. Barth znaleźli w 41 gatunkach wódki wiśniowej od 0–9 mg Cu w 1 l (a w jednym przypadku nawet 18 mg). Wykrycie i oznaczenie przeprowadza się według znanych metod. Ci sami badacze (w wiśniówkach oznaczali) miedź kolorymetrycznie w ten sposób, że wódki zaprawiali małą ilością bardzo słabego rozczynu żelasinku potasowego żółtego i moc czerwonego zabarwienia porównywali z zabarwieniem jakie wywoływał dodatek 2, 5, 7 i więcej mg miedzi do takich sa-

mych ilości cieczy tj. d 1 l. Mniejsze ilości miedzi od 2 mg wykryć można jeszcze aż do 0·5 mg w 1 l po niebieskiem zabarwieniu słabego wyskokowego roztworu żywicy gwajkowej, jakie przybiera w razie obecności ~~składów~~ śladów kwasu pruskiego.

16. Odróżnienie różnych rodzajów wódki.

Na pytanie zadawane często „czy wódka, żytniówka, wiśniówka, koniak, rum lub arak są prawdziwemi" do dziś prawie nie można dać stanowczej odpowiedzi.

Wielostronnie ilość „fuzlu" — niedogonu — uważaną jest za miarę czystości a wódka do picia nie powinna zawierać go więcej nad 0·3% obj. Ta granica zdaje się być za wysoką, ilość zaś niedogonu waha się w granicach o wiele szerszych; według badań Eug. Sell'a przeprowadzonych w ces. urzędzie zdrowia, ilość jego w 205 próbach ~~wynosiła~~ wódek wynosiła od 0·00 – 0·582% obj., pośrednio 0·113%. Ilość ta przerachowana na wyskok wahała się od 0·034 – 1·177% obj. Tak zachwalane wódki żytniowe zawierały często więcej niedogonu niż oczyszczone wódki z ziemniaków i melasy. N. Zuntz utrzymuje na podstawie swoich i Strassmann'a doświadczeń, że niedogon zawarty w wódkach jest mniej szkodliwym od samego wyskoku; przy tem zaś twierdzi, że 0·1 – 0·2% niedogonu w wódce nie są szkodliwemi. W każdym razie 0·2% obj. powinny być uważane za najwyższą granicę przy wódkach przeznaczonych do picia.

a) Z-w-y-k-ł-e w-ó-d-k-i d-o p-i-c-i-a zawierają 25 – 45% obj. bezw.

wyskoku i po wyparowaniu nie pozostawiają ~~bardzo małą lub prawie~~ żadnej (lub tylko bardzo małą) resztę. Pytanie co do czystości lub nieczystości wody do rozcieńczenia używanej rozstrzygnąć się daje na podstawie badań na amoniak, kwas azotawy, kwas azotowy, kwas siarkowy (por. przy „wodzie"). „Żytniówka" ~~oczyszczona~~ przekraplaną bywa jeszcze często ~~przez przekroplenie~~ z jałowcem, koprem, kminkiem albo anyżkiem i ~~rozprowadzana (często~~ mięszana ~~do pół~~ prócz tego na pół z zwykłym dobrym wyskokiem a wyszczególnia się tem, że zawiera niedogon żytni, który składa się z eteru enantowego, wolnego kwasu enantowego, kaprylowego i kaprynowego itd. ~~Co do tego~~ o sposobie i rodzaju przerobienia wnioskować można według woni wolnych lotnych kwasów otrzymanych według metody Marquardt'a.

Tz. „wódki p-o-d-w-ó-j-n-e" są staranniej przyrządzane i zawierają więcej wyskoku.

b) W-i-ś-n-i-ó-w-k-i charakteryzują się tem, że zawierają „kwas s-i-n-o-w-o-d-o-w-y"; co do oznaczenia jego por. str. ~~503~~. W ś-l-i-w-o-w-i-c-y P-e-t-r-o-w-i-t-s-c-h wykrył tylko ślady kwasu pruskiego.

c) K-o-n-i-a-k (wódka francuska) otrzymywany przez przekraplanie wina, wyszczególnia się stósunkowo wielkiemi ilościami wyższych alkoholi (normalnego alkoholu propylowego, masłowego, amylowego, heksylowego i heptylowego) dalej zawartością eteru kwasu propionowego, masłowego i kaprylowego. Właściwa woń koniaku ma pochodzić od terpenu wrzącego przy 178° C (w ilości 1·20 g na 100 l).

Przyrost objętości chloroformu według metody Röse'go jest stosunkowo bardzo wielki. Przy prawdziwym koniaku nie powstaje on jedynie z alkoholu amylowego, o czem przekonać się można przez oznaczenie niedogonu za pomocą metody Marquardt'a. Utlenienie połączeń wyługowanych chloroformem wydaje obok kwasu waleryanowego zawsze także kwas masłowy, octowy itd. Ponieważ ostatni pochodzi od połączenia etylowego a alkohol etylowy rozpuszcza się w chloroformie w formie estry np. jako maślan etylowy, to powstanie kwasu masłowego i octowego w przetworach utlenienia według metody Marquardt'a wskazuje na obecność alkoholu masłowego, maślanu etylowego itp., które są charakterystycznemi ~~dla~~ cechami prawdziwego koniaku.

Prawdziwy koniak zupełnie nie powinien zawierać cukru palonego, żółta ~~farba~~ barwa (ma pochodzić z beczek, w których jest przechowywanym. (por. str. ~~500~~); znaczniejsza ilość ciał mineralnych (wapna, chlorków) wskazuje na dodatek wody.

Według Niederstadt'a prawdziwy koniak powinien zawierać 0·016–0·025% kwasu fosforowego, którego brakuje sztucznemu koniakowi; trudno jednak pojąć, jak kwas fosforowy przechodzi do przekropu; może więc pochodzić od dodanego wina.

Rocques przekrapla zakwestyonowany napój wyskokowy w ten sposób, że „kropla kroplę goni" i przekraplanie trwa około 1½ godziny. Z ½–1 l odbiera się dziewięć różnych przekropów po 50 cc i bada się je dwusiarczkiem rozani-

liny, octanem aniliny, zgęsz. kwasem siarkowym i amoniakalnym roztworem azotanu srebrowego.

3., 4., 5., i 6 przekrop z prawdziwego koniaku barwi się różowo z kwasem siarkowym, za ogrzaniem czerwono a potem żółto brunatno. Pierwsze dwa przekropy mają woń aldehydu, trzy następne tylko woń wyskoku. Prawdziwy koniak powinien zawierać więcej aldehydu i furfurolu niż inne mięszaniny wyskokowe. „Bukiet" powinien się znajdować w 6 i 7 części przekropu.

„W-ó-d-k-a z w-y-t-ł-o-c-z-y-n" otrzymuje się przez przefermentowanie wytłoczyn winnych i przekroplenie, równie też i przez przekroplenie otrzymanych przetworów z drożdży winnych; wódka ta nie ma żadnej wartości, dodawaną bywa nieraz do koniaku.

d) R-u-m. Otrzymuje się go przez przefermentowanie melasy z trzciny cukrowej i resztek z trzciny cukrowej. Prawdziwy rum zawiera 60-90 % obj. wyskoku. W handlu znajduje się zmięszany już z wodą, dla tego też nie temu zarzucić nie można, bo jest przezto tańszy. Jednak powinna być zakazaną sprzedaż mięszaniny wyskoku i rumu pod nazwą „prawdziwego rumu" albo tylko „rumu". Wolnego kwasu mrówkowego nie można uważać za charakterystykę dla prawdziwego rumu (str. ~~[illegible]~~).

Zabarwienie żółte podobnie nie powinno pochodzić jak i ~~przy~~ u koniaku od ~~dodanego~~ cukru palonego.

e) A-r-a-k. Jeszcze mniej jest chemicznych cech po których rozpoznawać by można było arak — otrzymywany z ryżu, nasion żywipalmy z dodatkiem soku z drzewa palmy kokosowej (Batawia). Prawdziwy arak jest prawie bezbarwny, pozostawia po wyparowaniu małą bardzo resztę i nie posiada żadnej ostrości.

Napoje te rozróżniają doświadczeni praktycy z większą pewnością na podstawie zapachu i smaku, niż zapomocą rozbioru chemicznego.

Kto te napoje chce mieć prawdziwe, powinien nie żałować wydatku i trzymać się tylko rzetelnych domów handlowych.

Ocet.

Ocet otrzymuje się przez fermentacyę cieczy zawierających wyskok wz. cukier, składa się w ogólności z mięszaniny kwasu octowego i wody obok małych ilości eteru octowego i tych ciał, które służą do wyrobu octu.

Ocet gospodarski zawiera 3·5 – 5%, ocet winny 5 – 8%, ocet wyskokowy 10-12% kwasu octowego.

1. Oznaczenie ilości kwasu.

10 cc octu miareczkuje się w zwykły sposób norm. Ługiem, (przyczem prócz ~~za dodaniem~~) nastoju ~~lak~~ musowego ~~lub~~ można użyć innego ukaziciela. (Najlepiej norm. amoniakiem.)"

1 cc. norm. Ługu = 0·06 gm. kwasu octowego lub 0·051 gm. bezwodnika kwasu octowego.

1 cz. na wagę kwasu siarkowego (SO_3) = 1·5 cz. na wagę kwasu octowe-

go ($C_2H_4O_2$).

Bardzo często oznacza się kwas octowy za pomocą octomierza Otto; jest to kalibrowana rurka, w którą wlewa się oznaczoną ilość octu i nastoju lakmusowego a potem norm. amoniaku, dopóki ciecz nie przyjmie barwy niebieskiej. Rurka jest opatrzona taką podziałką, że dodane ilości norm. amoniaku podają wprost odsetki „kwasu octowego".

2. Ciężar gatunkowy.

Oznacza się w wiadomy sposób w pyknometrze lub na wadze Westphal'skiej (por. str. ~~358~~).

3. Wyciąg i ciała mineralne.

Oznacza się przez podparowanie 100 cc octu, wysuszenie wz. wyżarzenie pozostałości jak przy wyskoku lub winie.

Tylko octy owocowe zawierają znaczniejsze ilości wyciągu i ciał mineralnych; ocet wyskokowy prawie ich nie zawiera.

Ciała mineralne ~~bada się~~ jak ~~zazwyczaj na~~ kwas fosforowy, potas i wapno wykrywa się w wiadomy sposób.

4. Aldehyd i wyskok.

W celu wykrycia aldehydu i nierozłożonego wyskoku zobojętnia się ocet ługiem sodowym, przekrapla i bada przekrop według str. ~~250~~ l. 8 na wyskok i według str. ~~502~~ l. 5 na aldehyd.

5. Metale.

Wszystkie metale pochodzące z naczyń, w których się ocet ~~przygotowuje~~ wyrabia i przechowuje znajdować się mogą w occie np: miedź, ołów, cynk i żelazo. Co do wykrycia małych ilości miedzi por. przy wyskoku str. ~~508~~ l. 15. W celu ilościowego oznaczenia podparowywa się oznaczoną ilość octu i powstałość bada ~~dalej poddaje na działanie~~ H_2S i ~~w reszcie~~ potem (NH_3) ~~H_3N~~ i $(NH_4)_2S$. (Por. przy „gruncie" str. ~~45~~).

6. Wolne kwasy mineralne.

~~Jako wolne~~ Za obce mineralne kwasy uważać należy kwas siarkowy, solny i azotowy.

a) W-y-k-r-y-c-i-e j-a-k-o-ś-c-i-o-w-e.

O 1 gm błękitu metylowego (i to B2 Nr 56 z fabryki Bayer & ~~Alka~~ Sp. (w Elberfeld) rozpuszcza się w 1 l wody. Do 20-25 cc octu dodaje się 4-5 kropel tego roztworu. W razie obecności ~~wolnych~~ obcych kwasów mineralnych powstaje barwa niebiesko zielona lub zielona.

Kilka kropel roztworu t-r-o-p-e-o-l-i-n-y o znaku handlowym OO powodują natychmiast utworzenie się czerwonych chmurek.

Albo postępując według sposobu podanego ~~wedł~~ przez Föhring'a kawałek siarkowodnika cynkowego wytrawia się ~~według Föhring'a~~ w occie; wolne mineralne kwasy powodują wytwarzanie się kwasu siarkowodowego. Metoda ta nadawać się może do ilościowego oznaczenia.

Jeżeli 50-100 cc octu i 0·01 skrobi podparuje się do 1/5 obj. ~~i doda 0·01 g skrobi~~ a po-

sem obejść roztworu jodowego, to w razie obecności kwasu siarkowego ciecz nie barwi się niebiesko, ponieważ skrobia przemieniona została w cukier; jeżeli występuje zabarwienie niebieskie, to nie ma kwasu siarkowego.

Dalej jeżeli ocet podgrzewa się do suchości z małą grudką cukru w białej porcelanowej parownicznce na łaźni wodnej aż do suchości, to w razie gdyby ocet zawierał wolny kwas siarkowy pozostanie brunatna lub czarna plama.

Popiół otrzymany z czystego octu (winnego, owocowego, piwnego) ~~oddziałuje~~ jest alkaliczny; jeżeli zaś ~~oddziałuje~~ obojętnie, to przypuszczać można ~~wolne~~ obce kwasy mineralne. Ocet wyskokowy daje zawsze popiół alkaliczny.

b) J-l-o-ś-c-i-o-w-e o-z-n-a-c-z-e-n-i-e.

α) Ki-w-a-s s-o-l-n-y i k-w-a-s a-z-o-t-o-w-y. 300-500 cc octu przekropla się i w przekropie oznacza się w wiadomy sposób HCl roztworem srebrowym; w celu wykrycia zaś i oznaczenia kwasu azotowego postępuje się według metod podanych na str. ~~558~~ - ~~559~~.

β) Ki-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y (i solny). Według A. Hilgen'a 20 cc. zakwestyonowanego octu miareczkuje się dokładnie normalnym ługiem przez parowanie kropel na obojętny papier odczynnikowy, ciecz zobojętniona podparowuje się do 1/10 obj., dodaje kilka kropel powyższego roztworu błękitu metylowego, rozcieńcza wodą do 3-4 cc. i rozkłada na gorąco normalnym kwasem siarkowym aż do przemiany barwy (kwas ten silnie wyskępuje). Spotrzebowaną ilość norm

kwasu siarkowego odejmuje się od spotrzebowanej ilości norm. Tugu, i pozostałą resztę norm. Tugu obwarchuwuje się na wolne kwasy mineralne (siarkowy albo solny). Ostatnią czynność można bez podczas wrzenia, najlepiej na porcelanowej przeprowadzić.

Cała próba polega na tem, że ocet sodowy przy 60–70° C. wob. w ciepłocie wrzenia rozłożonym zupełnie rozkłada od kwas siarkowy.

Według B. Hochstein'a bierze się 100 cc badanego octu z świeżo wyżarzonym blenkiem magnezowym, dopóki ciecz nie oddziaływa już więcej kwaśno i wreszcie przesącza 25–50 cc przesączu podparowuje się na szalce platynowej do suchości i pozostałość żarzy przy nierzbyt wysokiej ciepłocie. Ocet magnezowy rozkłada się przytem na nierozpuszczalny węglan magnezowy, podczas gdy siarczan magnezowy i chlorek magnezowy nie ulegają rozkładowi. Po rozpuszczeniu w wodzie przesączeniu oznacza się w przesączu (po oddaleniu jeszcze z niego małych ilości wapna) magnezyę jako pyrofosforan, od tej ilości odejmuje się pierwotnie w occie znajdującą się ilość magnezyi i z reszty obwarchuwuje odpowiednią ilość wolnego kwasu siarkowego albo solnego.

M. Vizern sprzeciwia się tej próbie ponieważ węglan magnezowy nie jest w wodzie nierozpuszczalnym i proponuje następujący o wiele pewniejszy sposób:

w 10–50 cc badanego octu oznacza się w zwykły sposób całą ilość mineral-

nych kwasów, a zatem kwas siarkowy przez strącenie rozczynem chlorku barowego zakwaszonego HCl, kwas solny po zobojętnieniu cieczy ługiem i ponownem zakwaszeniu kwasem azotowym za pomocą rozczynu srebrowego. Jeżeli nie ma wolnych kwasów tego rodzaju, to powstają przy tej sposobności tylko słabe zmętnienia. Poczem 50 cc octu wyparuwuje się do suchości w szalce platynowej, osad się żarzy a w pozostałości wyżarzonej oznacza się znowu jak powyżej kwas siarkowy i solny. Różnica pomiędzy pierwszem a drugiem oznaczeniem podaje ilość wolnych kwasów, ponieważ one zulotniły się przez wyżarzenie pozostałości.

Wolny kwas azotowy można również oznaczyć według str. ~~156~~-~~159~~ tj. najpierwej w naturalnym occie a potem w popiele.

7. Obce, wolne kwasy organiczne.

One prawie nie powinny znajdować się w occie. W winnym occie może się znajdować wolny k-w-a-s w-i-n-o-w-y, lecz tylko w bardzo małej ilości; oznacza się go jak przy „winie" Niekiedy jednak umyślnie dodawanym ~~też~~ bywa kwas winowy do octu.

K-w-a-s s-z-c-z-a-w-i-o-w-y rozpoznać można przez dodanie rozczynu chlorku wapniowego.

8. Ostre ciała roślinne.

50-100 octu zobojętnia się dokładnie ługiem lub węglanem potasowym i podparuwuje do suchości; pozostałość rozpuszczona w wodzie nie po-

winna mieć ostrego smaku, ani też zawierać składników rozpuszczalnych w octowym mających smak ostry.

g. Odróżnianie pojedyńczych gatunków octu.

Pojedyńcze gatunki octu można do pewnego stopnia odróżnić ~~można~~ lecz tylko w stanie niezmieszanym.

O-c-e-t z w-o-d-k-i ma smak czysto kwaśny, pozostawia po wyparowaniu i wyżarzeniu małą resztę, która obojętnie odziałuje.

O-c-e-t w-i-n-n-y, p-i-w-n-y i o-w-o-c-o-w-y pozostawiają po wyparowaniu więcej resztę (0,25–1·50%) i alkaliczny popiół zawierający ~~zawierający~~ mniejsze lub większe ilości potasu kwasu fosforowego.

O-c-e-t w-i-n-n-y rozpoznać też można po ilości w-i-n-n-i-k-a. W tym celu podgrzewuje się ½ l octu do 100 cc, po ochłodzeniu dolewa równą objętość wyskoku i pozostawia przez pewien czas w spokoju; wydzielający się przytem winnik zbiera się i oznacza w sposób podany przy „w-i-n-i-e".

O-c-e-t p-i-w-n-y, s-t-o-d-o-w-y, z c-u-k-r-u z-i-e-m-n-i-a-c-z-a-n-e-g-o zawiera zawsze d-e-k-s-t-r-y-n-ę, którą wydzielić można przez zmieszanie octu z równą objętością mocnego wyskoku.

O-c-e-t d-r-z-e-w-n-y rozpoznać można przez przechłodzenie węglanem sodowym zobojętnionego octu i zbadanie przechłodu nadmanganianem ~~nadmanganem~~ potasowym według str. ~~[illegible]~~.

Piwo i ciała do wyrobu jego służące w stanie surowym.

I. Woda.

Co do rozbioru wody porównaj niżej str. ...

~~Co do~~ Przy ocenieniu zaś wody ~~dla~~ do celów browarniczych, ~~to przedewszystkiem~~ należy zwracać uwagę ~~musi być ona~~ aby była czysta, jasna i przeźroczysta; co do zawartości ~~innych~~ obcych ciał nie bez znaczenia są następujące wskazówki:

woda zawierająca wiele ciał organicznych wydaje mniej trwałe piwo i przyczynia się do pleśnienia przy rozmiękczaniu jęczmienia; woda zawierająca amoniak, kwas azotawy i kwas siarkowodowy musi być stanowczo wykluczoną. T-w-a-r-d-a, w wapno obfitująca woda powoduje mniejszy wydatek cukru z słodu i daje piwo o twardym smaku; im miększą jest woda, tem brzeczka obfitszą jest w ciała azotowe i popiół; z wzrastającą twardością wody ubywa (według Erhard'a) ciał azotowych z brzeczki.

Przy rozmiękczaniu jęczmienia twarda wapienna woda ma pewne zalety, ponieważ rozpuszcza mniej ciał, szczególniej kwasu fosforowego choć z drugiej strony przedłuża proces rozmiękczania.

Woda zawierająca gips ma przyczyniać się do szybszego wyjaśnienia się brzeczki.

II. Jęczmień.

Zwykłe chemiczne badanie jęczmienia nie wiele wpływa na ocenienie dobroci jęczmienia dla browaru. Według metod podanych przy „paszy" str. oznacza się wodę, popiół, kwas fosforowy i ilość proteiny, jak również ilość skrobi; w ogólności jęczmień zawierający mniej proteiny a więcej stosunkowo skrobi, odpowiedniejszym jest dla browaru niż jęczmień bogaty w proteinę a uboższy w skrobię. Najodpowiedniejszą ilością proteiny ma być 8·5–10%; jęczmień zawierający ponad 11·5% proteiny uważa się za niezdatny. W browarnym jęczmieniu powinno się jeszcze oznaczyć ilość rozpuszczalnych połączeń azotowych, ponieważ im więcej jest rozpuszczalnego białka w jęczmieniu, tem więcej diastazy ~~zdaje się~~ ma zawierać słód wyrabiany z takiego jęczmienia.

Równie ważnym obok tych oznaczeń jest tz. ciężar hektolitra, badanie zdolności kiełkowania, ~~czystości od~~ wykrycie pleśni i grzybków i zewnętrzne cechy.

1. Pod ciężarem hektolitru

rozumie się ciężar jednego hektolitra jęczmienia.

Według tego ciężaru ocenia się praktycznie wartość jęczmienia

choć wysoki ciężar ~~jęczmienia~~ nie zawsze idzie w parze z dobrocią słodu. Za ~~najwyższy~~ niski ciężar hektolitra uważa się 60–64 klg. za średni 64–66 klg, za wysoki 66–71 i za najwyższy 75 klg.

2. Badanie zdolności kiełkowania

przeprowadza się według sposobu poniżej podanego przy „badaniu nasion". ~~Na tem miejscu~~ Tutaj można jeszcze ~~przypomnieć~~ dodać, że mała zdolność do kiełkowania spowodowaną być może przez wysiarkowanie ziarna ~~nasiona~~, ~~przez którą to czynność~~ przyczem za żółty albo zczerniały jęczmień przybiera jaśniejszą barwę. Wysiarkowanie zaś ~~zatem~~ wykryć można według sposobu podanego przy chmielu.

3. Wykrycie pleśni

przeprowadza się w ten sposób, że kolbkę Erlenmeyer'a na 200 cc (z szczelną zatyczką z waty) napełnia się do połowy wodą, i ogrzewa ~~wodę~~ powoli aż do pozostałości 10 cc. ~~Przez tę czynność~~ W ten sposób wyjaławia się tak kolbkę jak i wodę ~~są zasterylizowane~~. Po oziębieniu wsypuje się do kolbki taką ilość jęczmienia, jaką może ~~być na~~ zwilżyć ~~tę~~ pozostała ilość wody. Kolbkę zatyka się szczelnie czopkiem z waty i ustawia na białym papierze w suszarni ogrzanej do 30–40° C.; jeżeli po upływie 1–2 dni utworzy się pleśń, to taki jęczmień uważać można ~~jako~~ za niezdatny; por. str. ~~240~~.

4. Badanie na przecięciu.

Równie ważną jest też właściwość treści mączystej ~~ta~~ w ziarnie jęczmienia; ~~a ta~~

oceniać zatem należy, czy treść jest mniej lub więcej mączysta, mniej lub więcej szklista, jakoteż mniej lub więcej słoninowata. Doświadczenie ~~mianowicie~~ bowiem nauczyło, że wysuszony słód otrzymany z słoninowatego jęczmienia jest twardy, dalej że przerabia się trudno przy procesie zacierowym i stosunkowo mały wydatek daje, a ~~także~~ wreszcie że z jednostajnego tj. niezmięszanego jęczmienia otrzymuje się jednostajny słód.

W celu zbadania więc właściwości treści ziarna, potrzeba poprzecinać ostrym nożem pewną ilość ziarn, aby oznaczyć w odsetkach stosunek ziarn mączystych do mniej ~~lub~~ więcej słoninowatych. Do prze~~ciera~~cinania używa się farynotomu Prinz'a ~~w~~ (Karlsruhe).

Cechy dobrego browarnego jęczmienia są następujące: świeży zapach słomiasty, połyskujące wejrzenie, również biała barwa — do tej nie potrzeba zbyt wielkiej wagi przykładać; co do wysiarkowania por. przy zdolności kiełkowania — brak wykiełkowanych ~~wyrośniętych~~ ziarnek, ziarn z szczytami brunatnemi, dalej brak połówek ziarn i zanieczyszczeń — bo te powodują pleśnienie podczas kiełkowania —; wielką wagę również przywięzują do postaci jęczmienia, a mianowicie czy jest krótkim a pękatym.

III. Słód.

Oznaczenie wody, azotu, tłuszczu, popiołu i w nim zawartego potasu i kwasu fosforowego uskutecznia się według metod ogólnych podanych przy rozbiorze paszy str. ~~211~~ — ~~239~~ wz. popiołu str. ~~204~~; pleśnie wykrywa się jak przy jęczmieniu str. ~~515~~ albo według str. ~~240~~.

Co do b-r-a-n-i-a p-r-ó-b-k-i i o-z-n-a-c-z-e-n-i-a w-o-d-y zawarto umowę następującą podczas międzynar. wystawy ~~gosp.~~ rol. i leś. w Wiedniu 1890 r.

1. Branie próbki.

Próbka przedstawiać powinna dokładny przeciętny wzór. W tym celu najodpowiedniej jest ~~z kupy~~ z całej masy świeżo przeszuflowanego słodu ~~wziąść~~ wybrać próbki z różnych miejsc i próbki te dokładnie ~~między sobą~~ wymięszać. Jeżeli ~~w~~ ten sposób nie ~~można brać próbki~~ nadaje się, to użyć należy ~~do tego~~ żelaznego probierza. Pod żadnym warunkiem nie wolno brać próbek z powierzchni nieprzeszuflowanej kupy słodu. Próbki z różnych miejsc wyjęte należy z sobą zmięszać i 500 g wz. 1 l. słodu do rozbioru przysłać. Do zapakowania można użyć: suchych słojów z gładko oszlufowanemi zatyczkami, słoików z zakrętkami metalowemi, szczelnie zalutowanych albo zaśrubowywanych blaszanek, suchych flaszek zatkanych korkiem i owiązanych papierem pergaminowym. Przy przesyłaniu należy podać: cel rozbioru, ciepłotę suszarni i jeżeli można pochodzenie jęczmienia, z którego słód jest otrzymany.

2. Oznaczenie hygroskopijnej wody.

„(Odważa się dokładnie około 5 gm słodu) pomiędzy szkiełkami zegarkowemi, miele ~~się~~ bez straty w odpowiednim młynku na śrut i suszy otrzymany proszek słodowy albo w dobrze przewietrzonej suszarni powietrznej przy 97-105 °C. albo lepiej na łaźni wodnej przy równoczesnem przeprowadzaniu wody.

W suszarni powietrznej suszyć należy najwyżej przez 4 godziny przyczem co dwie godziny przewracać.

Różnica pomiędzy dwoma próbkami nie powinna przekraczać 0·25 % ilości wody. Na taśmi wodnej suszy się aż do stałego ciężaru. Ztąd bardzo wilgotny mierzwę przesuszyć należy przy niższej ciepłocie."

3. Oznaczanie wyciągu.

50 gm miałko zmielonego słodu wsypuje się do dwuszyjnego kubka szklanego lub metalowego na 500 cc., zarabiacz 200 cc wody przechłodzonej ogrzanej do 45° C. i dokładnie przy tej ciepłocie wytrawia przez pół godziny albo przez wstawienie kubka do taśmi wodnej i mieszanie brzeci jego ciepłomierzem. Po upływie pół godziny ogrzewa się silniej taśmię wodną, i to w ten sposób, aby ciepłota zacieru wzrastała o 1° co minutę i dosięgła 70° C. po upływie 25 minut. W tej ciepłocie utrzymuje się potem zacier i co minutę bada przez wyjęcie jednej kropli i zetknięcie jej z roztworem jodowym, czy brzeczka zawiera jeszcze skrobię albo już po niej następujące dekstryny (amylo i erytrodekstryny). (Nadmienić tutaj potrzeba że oddziaływanie to wtenczas dopiero występuje a zatem próbowanie wtenczas przedsiębrać należy, gdy wyjęta kropla brzeczki ~~ostygnie~~ wystygnie). Jeżeli brzeczka zawiera jeszcze skrobię lub amylodekstryny, to na wkropleniem roztworu jodowego występuje barwa niebieska, jeżeli zaś zawiera erytrodekstryny, to barwa czerwona; a achrodekstryny, któ-

ve obok maltozy jedynie się w brzeczce znajdować powinny, nie bawią się już z roztworem jodowym. Tę chwilę, przy której skrobia i dekstryna zamienionemi zostają w maltozę i achroodekstrynę, a zatem w której nie występuje już więcej niebieskie i czerwone zabarwienie do jodu, dokładnie się oznacza i uwidocznia; ponieważ przeciąg czasu, jaki od dojścia cieplota do 70° C jest potrzebny aż do zaniknięcia tego oddziaływania zowie się długością p-r-z-e-c-u-k-r-o-w-a-n-i-a czyli c-z-a-s-e-m r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-n-i-a i ten czas podaje się w minutach. Im szybciej słód przecukrowuje się, tem lepiej jest, tem obfitszym jest w diastazę, odwrotnie źle przecukrowujący się słód nie z-a-w-s-z-e jest niezdatnym. Słody przecukrowują się najwyżej w 15 — 45 minutach. Optimum czasu przecukrowania się jest według Lintner'a przy 30, podług Arnbay'ego przy 45 minutach, słody źle przecukrowujące wymagają godziny i więcej. Por. niżej przy oznaczeniu zdolności fermentacyjnej słodu str. ~~200~~.

Jeżeli przecukrowanie jest ukończone, to kubek osiedza się szybko stawia na dobrej, poprzednio używanej wadze i dodaje powoli, przy końcu kroplami wody przekroplonej tyle aby cała z-a-w-a-r-t-o-ś-ć kubka ważyła 400 g. Poczem dokładnie się miesza, całość przelewa na fałdowany sączek i przesącza brzeczkę, przyczem 100 cc której najpierwej przez sączek przejdą wlewa się napowrót na sączek. Przytem uważać należy na właściwość prze-

sączu: dobry słód daje jasny nie opalizujący przesącz, który nie mąci się łatwo na powietrzu; źle cukrujący i młody słód daje według okoliczności mętny, nie jasny przesącz.

Potrzeba również zbadać woń brzeczki, ~~czy jest~~ która powinna być czysto aromatyczną ~~czy też jest mniej~~ nigdy zaś nie przyjemną w skutek domięszanej jakiej obcej woni.

~~Jeżeli~~ Skoro cała brzeczka przez sączek przejdzie, to miesza się dokładnie całą ilość cieczy ~~ją jeszcze~~ i oznacza jej ciężar gat. w pyknometrze albo też za pomocą wagi Westphal'skiej: str. ~~358~~ i podług niego wynajduje się ilość wyciągu zawartego w brzeczce według tabelki Balling'a N XI, albo też według tablicy Schultze-Ostermann'a N XIII a.

~~W-y-d-a-j-n-o-ś-ć w-y-c-i-ą-g-o-w-ą~~ I-l-o-ś-ć w-y-c-i-ą-g-u (w-y-d-a-t-e-k) o-t-r-z-y-m-a-n-ą z-e s-ł-o-d-u n-a p-o-w-i-e-t-r-z-u w-y-s-u-s-z-o-n-e-g-o obrachowuje się według formułki:

$$\underline{p} = \frac{e}{100-\underline{e}}\,(\underline{w} + 2\,\underline{H})$$

a w-y-d-a-j-n-o-ś-ć b-e-z-w-o-d-n-e-g-o s-ł-o-d-u według formułki:

$$\underline{p}_i = \frac{100\,\underline{p}}{\underline{f}}$$

przyczem $\underline{e}$ = ilości wyciągu w brzeczce np. 9·35%,

$\underline{w}$ = ilości wody ze słodu w % np. 4·65,

$\underline{H}$ = ilości wody, dodanej do otrzymania brzeczki, a zatem w całości 350 gm.,

$\underline{f}$ = ilości suchej substancyi w słodzie = 95·65%

Według tego wydatek wyciągu z naturalnego słodu:

$$p = \frac{9{\cdot}35}{95{\cdot}65}(4{\cdot}65 + 700) = 72{\cdot}68\,\%;$$

obrachowany na suchą substancyę:

$$p_1 = \frac{100 \times 72{\cdot}68}{95{\cdot}65} = 75{\cdot}96\,\%.$$

Dobre gatunki słodu dają 74–82 % wyciągu z suchej substancyi słodowej.

Powyższa metoda tylko w tym wypadku daje dobre i porównanie wytrzymujące wyniki, jeżeli najdokładniej i zawsze jednakowo przeprowadzona zostaje.

Przy powyższej wzmiankowanej ugodzie zawartej na wystawie w Wiedniu (r.) 1890 zawarli ci sami rzeczoznawcy browarniczni jeszcze następującą umowę:

„mączkę słodową otrzymaną po zmieleniu 50 g. słodu wsypuje się do kubka szklanego na 500 cc, opatrzonego cieplomierzem do mieszania, zarabia się 200 cc wody (wynanej 50) 45° C. i przez pół godziny na łaźni wodnej ogrzewa przy 45° C.; poczem wzmacnia się ciepłotę do 70° C. i to w ten sposób, aby do przepisanej (wysokości) w przeciągu 25 minut dosztą.

Według tego co minutę podnosi się ciepłotę o 1°. Przy 70° C pozostawia się brzeczkę przez 1 godzinę, potem szybko studzi do 20° C i ~~na wodzie~~ ciężar

brzeczki (na wagę) uzupełnia do 400 gm."

Prócz tego Potrzeba zapamiętać, że:

„czas przecukrowania liczy się od tej chwili, w której ciepłota brzeczki dosięgła 70°C. Działanie jodu ~~bada~~ śledzi się w wiadomy sposób, ~~xxx~~ pierwszy raz w 10 minut po dojściu (ciepłomierza) do ciepłoty wskazanej a potem w przerwach co 5 minut. Pojedyńczych próbek jodowych nie potrzeba spłukiwać w razie jeżeli przedsiębierze się oznaczenie barw.

Przesączać (zaś) należy w ten sposób, aby dobrze wymięszaną brzeczkę odrazu wlać na odpowiedni sączek fałdowany. Pierwsze 100 cc wlewa się napowrót na sączek. Dalej podczas przesączania należy (lejek ~~[illegible]~~) przykryć, a przesącz zbierać do flaszki mającej wąską szyjkę. Nie ma potrzeby czekać, aż brzeczka zupełnie (z sączka) obcieknie. Woń i czystość brzeczki oznaczyć należy w wiadomy sposób. Czasu do przesączenia potrzebnego nie potrzeba uwzględniać, ponieważ dla praktyki jest to obojętnem. Barwę brzeczki oznacza się rozczynem jodowym. Rozczyny jodowe służące do porównywania przechowywane być muszą w miejscu zacienionem w flaszkach o płaskich równoległych ścianach. Do oznaczenia gęstości używać można tylko pyknometru. Pyknometr odpowiednio napełniony wstawia się na godzinę do łaźni wodnej o wymaganej ciepłocie. Tabelki Balling'a używać należy w miejsce do dziś używanej tabeli Schulze = Ostermann'a.

Za normalną ciepłotę przyjąć można tak 15°C. jakoteż 17·5°C, odpo-

widnio do ciepłoty, dla której obowiązuje dołączona tabelka.

Obrachowanie ilości wyciągu przeprowadza się w widomy sposób na podstawie proporcyi.

Przy Badaniu słodu zielonego ~~przeprowadzić należy w ten sposób, że~~ zacierza się razem 25 gm słodu zielonego i 25 gm słodu suszonego z znanej ilości wyciągu.

Mimo, że otrzymane wyniki nie zgadzają się z wydatkiem otrzymanym w praktyce na wielką skalę, to przy pomocy tej metody przy dokładnem przeprowadzeniu rozpoznać można nie tylko wielkość wydatku wyciągu a tem samem i wartość słodu, lecz próba taka dostarcza też pewnych wskazówek, jak ma się postępować przy robieniu zacieru, a to jest czy powoli i ostrożnie podnosić ciepłotę zacieru, czy też szybciej go ogrzewać."

4. Oznaczenie maltozy.

Brzeczki w powyższy sposób otrzymanej używa się do oznaczenia maltozy: 25 cc brzeczki rozcieńcza się do 200 cc. Z tak otrzymanego 0·6—1·0% roztworu maltozy 25 cc gotuje się z 50 cc roztworu Fehling'a przez 4 minuty (według Soxhleta) i dalej będzie według str. ~~200~~.

Ilość maltozy, odpowiadającej ilości użytkowej Cu wynaleźć można według tablicy V.

Ilość ta odnosi się do 100 cc brzeczki; jeżeli się ją podzieli przez e.g. brzeczki, to otrzyma się ilość: m-a-l-t-o-z-y zawartej w 100 gm. brzeczki.

Zatem $\underline{M} = \frac{4 \times \underline{n} \times \underline{x}}{\underline{S}}$,

jeżeli $\underline{M}$ oznacza maltozę zawartą w 100 g brzeczki, $\underline{n}$ rozcieńczenie brzeczki, zatem tutaj 25:200 cz., $\underline{n}$ = ośmiokrotnemu (8) rozcieńczeniu, $\underline{x}$ = ilości maltozy odpowiadającej miedzi, $\underline{S}$ zaś = cięż. gat. brzeczki.

Według ugody powyższej komisyi maltozę oznaczać można tylko na ~~xxxx~~ w-a-g-ę, a nie przez w-y-m-i-a-r-e-c-z-k-o-w-a-n-i-e według metody Reischauer'a

Według tabeli Balling'a N XI, albo Schultze = Ostermann'a N XIII a albo lepiej według Ellion'a N XIII b dojść można, wiele gramów wyciągu zawiera 100 gm. brzeczki o oznaczonym c.g. i według tego można dalej obrachować wiele m-a-l-t-o-z-y zawiera w-y-c-i-ą-g z brzeczki. Należy więc obrachować ilość maltozy w 100 gm wyciągu (z brzeczki) i wstawić w rachunek: 100 gm wyciągu z brzeczki zawiera $\underline{m}$ ~~xx~~gm cukru (maltozy).

Wreszcie oznacza ~~Ustanawia~~ (się też ~~dalej~~ stosunek cukru do niecukru w brzeczce. ($\underline{Z}:\underline{NZ}$). Z powyższych obrachowań ~~Według tych obrachunków~~ wiadomą jest ilość wyciągu i ilość cukru w 100 gm brzeczki.

Niecukier ($\underline{NZ}$) równa się potem wyciągowi ($\underline{e}$) – cukier ($\underline{M}$). Formułka więc

$$\underline{M}(=\underline{Z}):\underline{NZ} = 1:x$$

podaje stosunek cukru do niecukru.

5. Oznaczenie kwasu.

100 gm drobno szrutowanego słodu oblewa się 500 cc 20% wyskoku niezawierającego kwasu i wytrawia przez 4 godziny (dłużej nie szkodzi). Poczem ciecz się przesącza i 100 cc przesączu miareczkuje ~~się~~ 1/10 norm. ługiem sodowym lub potasowym, przyczem 1 cc ługu = 0·009 gm kwasu mlekowego.

Dobry słód zawiera 0·2 – 0·5% kwasu obrachowanego na kwas mlekowy.

6. Moc barwy brzeczki otrzymanej ze słodu.

Barwę 100 cc brzeczki porównuje się w pojedyńczy sposób z równie wysoką i grubą warstwą wody, do której dodaje się stopniowo po 0·1 cc 1/10 norm. rozczynu jodowego (tak długo), dopóki mięszanina nie przybierze ~~mocy~~ barwy badanej brzeczki.

(Leyzer proponuje, aby) ~~w tym celu~~ (przy tem badaniu) (używać szklanki do proszków burzących, której wnętrze jak wiadomo przepołowione jest ścianą szklanną.)

Moc barwy ~~[illegible]~~ wyraża się wprost przez liczbę spotrzebowanych cc 1/10 norm. rozczynu jodowego.

7. Przekrój

bada się w ten sam sposób jak przy jęczmieniu.

8. Oznaczenie siły diastazy

(zdolności fermentacyjnej) słodu.

W tym celu przysposabia się według Lintner'a normalny rozczyn skrobi, a mianowicie w ten sposób, że na najczyściejszą skrobię ziemniaczaną nale-

wa się tyle 7·5% HCl (i dokładnie miesza), aby kwas znajdował się jeszcze nad skrobią; mięszaninę odstawia się na 7 dni przy zwykłej ciepłocie i na 3 dni przy 40°C.; po upływie tego czasu skrobia traci zdolność tworzenia kleiku. Tak przygotowaną skrobię opłukuje się tak długo przekroploną wodą, dopóki nie wymyje się całej ilości kwasu, i potem suszy na powietrzu. Taka skrobia rozpuszcza się łatwo i całkiem czysto w wodzie; słabe opalizowanie roztworu nie ma już żadnego wpływu.

2 gm tej skrobi rozpuszcza się w 100 cc wody (= klejek skrobi normalny); prócz tego 25 gm słodu, suszonego po dokładnem zmieleniu, zielonego po starannem ugnieceniu, wytrawia się przy zwykłej ciepłocie w 500 cc wody i przesącza po 6 godzinach. Przy badaniu zielonego słodu rozcieńcza się przesącz podwójną ilością, do roztworu słodowego zaś zawierającego bardzo wielką ilość diastazy dodaje się podwójną ilość wody.

Do 10 rurek odczynnikowych umieszczonych w odpowiedniem trzymadle lub w gwieździe Reischauer'a, nalewa się po 10 cc norm. kleiku skrobiowego, dolewa po kolei po 0·1, 0·2, 0·3 ... do 10 cc roztworu słodowego, dobrze skłóca i pozostawia działaniu diastazy przez godzinę. Po upływie tego czasu dolewa się do każdej rurki odczynnikowej po 5 cc roztworu Fehling'a, skłóca ponownie, rurki wkłada na 10 minut do gotującej się wody i postępuje dalej jak na str. ~~[illegible]~~.

Siłę diastatyczną czyli zdolność fermentacyjną wyciągu słodowego ustanawia się na 100, tj. gdy 0·10 cc wyciągu otrzymanego z 25 g słodu w 500 cc wody i 10 cc kleiku skrobi redukują w powyższych warunkach 5 cc. roztworu Fehling'a;

przy 0·2 cc siła fermentacyjna równa się zatem 50, przy 0·4 cc. = 25, przy 0·6 = 16·6 itp; w podobny sposób obrachuwuje się tę siłę dla suchej substancyi słodowej. Np. dla

dobrego zielonego słodu wynosi ona do 80.

dla bawarskiego słodu suchego . . . 15–20

dla jasnego słodu suchego . . . . 25–30.

IV. Chmiel.

Chemiczne badanie chmielu ~~rozciąga się~~ ma za cel zazwyczaj tylko do oznaczenie ilości wody, ilości mączki i żywicy i ~~do~~ wykrycie siarkowania chmielu.

1. Ilość wody

oznacza się nie przez wysuszenie przy 100° C., lecz przez suszenie w próżni ~~przed~~ ponad kwasem siarkowym. 3–5 g. chmielu odważa się dokładnie do odpowiedniego naczynia, które się wstawia do suszni mającej rurkę i odpowiedni szczelnie przystający hełm a napełnionej świeżym zgęsz. kwasem siarkowym. Z suszni wyciąga się powietrze za pomocą pompy wodnej. Strata na ciężarze wykazuje ilość wody, która wynosić powinna 10 a najwyżej 17%.

2. Ilość popiołu

oznacza się w zwykły sposób w substancyi uwolnionej od wody; ilość popiołu nie powinna przenosić 6–10%.

3. Ilość garbnika.

10 g chmielu gotuje się przez dwie godziny z wodą, odwar się przesącza,

pozostałość wodą wymywa i przesącz rozcieńcza ~~się~~ do 1 l. W 20 cc cieczy strąca się kwas garbnikowy nadmiarem amoniakalnego rozczynu octanu cynkowego i całość podparuwuje się do 2/3 obj. Poczem odsącza się osad i wymywa ciepłą wodą, ~~poczem~~ rozpuszcza w rozcieńczonym (1:4 na obj. wody) kwasie siarkowym i ilość garbniku oznacza nadmanganianem ~~zianem~~ potasowym. W celu ilościowego oznaczenia kwasu garbnikowego według metody Neubauer'a ulepszonej przez Löwenthal'a przysposabia się:

a) rozczyn indigo-karminu; 30 g najczyściejszego popkowatego indigo karminu rozpuszcza się w 1 l wody, potem przesącza i przesącz ogrzewa do 70° C. (aby go trwalszym uczynić);

b) rozczyn nadmanganianu potasowego: 2 g w 1 l. wody;

c) rozczyn ch. cz. kwasu garbnikowego: 0·2 g w 100 cc.

Sprawdzenie miareczki: 20 cc rozczynu indigokarminu miesza się w kubku szklannym z 10 cc. rozc. kwasu siarkowego (1 cz. kwasu siarkowego i 4 cz. wody) i rozcieńcza wodą do 3/4 l. Kubek szklanny ustawia się na białym papierze, wkrapla ~~się~~ do niego rozczyn kameleonu, dopóki niebieska barwa rozczynu indigo karminu nie przejdzie w złoto żółtą barwę; przytej próbie barwa rozczynu przechodzi powoli w ciemno zieloną, potem jasno zieloną a wreszcie przybiera odcień zielono żółty, który od wpuszczonej jeszcze jednej kropli rozczynu kameleonu zmienia się na złoto żółty.

Do sprawdzenia stosunku zachodzącego między indigo karminem a roztworem kameleonu, oznacza się stosunek kameleonu do roztworu garbnika. 20 cc indigo karminu, 10 cc roztworu garbnika i 10 cc rozcieńczonego kwasu siarkowego rozcieńcza się wodą do 3/4 L. i miareczkuje potem w sposób powyższy. Do spotrzebowanych cc roztworu kameleonu dodaje się tę ilość cc jaka potrzebną była do odbarwienia roztworu indigo karminu i w ten sposób wynajduje ilość kameleonu, jakiej wymagają 10 cc roztworu garbnikowego do rozkładu 0·02 kwasu garbnikowego.

Lepiej jest jednak przyjąć, aby 20 cc roztworu indigo karminu wymagały równej albo większej o kilka cc roztworu kameleonu, niż wymagają jej 10 cc roztworu garbnikowego.

Chmiel powinien zawierać 2-6% kwasu garbnikowego.

4. Wyciąg wyskokowy.

10 g. chmielu gotuje się w kolbie z umieszczoną na niej prostopadle chłodnicą przez 12 godzin z 150 cc. 85% wyskoku, poczem przesącza i jeszcze raz gotuje przez 12 godzin z 85% wyskokiem. Wyciągi przesączone zlewa się razem, podparowuje, wysusza przy 100° C. i waży; ilość wyciągu wyskokowego waha się pomiędzy 18 a 45%.

5. Ilość żywicy

obrachowuje się z różnicy pomiędzy wodnym a wyskokowym roztworem; chmiel powinien zawierać 10–18% żywicy.

6. Mączka (lupulina).

Około 100 wysuszonych kwiatów = 10–20 g rozskubuje się za pomocą pincety – nie zaś palcami – na sicie mającem otwory na 0·5 mm. wielkie, (na pojedyńcze części) ~~okrywy, owoce i szypułki~~) i odsiewa na gładki czarny papier; poczem wybiera się osobno pojedyńcze części, waży je osobno, dodaje pojedyńcze ciężary i według tego obrachuwuje w odsetkach pojedyńcze części składowe. Według Fr. Haberlandt'a różne gatunki chmielu zawierają:

mączki . .	od 7·92 – 15·72 %	szypułek i trzonków . .	8·50 – 17·54 %
okryw . . .	69·79 – 78·30 %	dojrzałych owoców . . .	0·02 – 7·80 %.

7. W celu wykrycia nasiarkowania

zwilża się 10 g chmielu taką ilością wody, aby stała jeszcze nad chmielem i pozostawia przez godzinę, przez który to przeciąg czasu często się miesza. W ten sposób otrzymany wyciąg wlewa się do kolbki, wrzuca się kilka ziarn cynku niezawierającego bezwzględnie siarki i kilka kropel ch. cz. 20 % HCl, tak że się wód wywięzuje i wykrywa się przytem kwas siarkowodowy utworzony z obecnego kwasu siarkawego w właściwy sposób za pomocą paska bibuły zwilżonego na niektórych miejscach alkalicznym roztworem cukru ołowiowego. Zbrunatnienie albo zczernienie tych miejsc wykazuje obecność kwasu siarkowodowego. Dobrze jest zrobić równocześnie to samo doświadczenie bez wyciągu z chmielu a to w celu ~~dokładniejszego~~ przekonania się o czystości cynku i HCl.

8. Oznaczowanie chmielu.

Do tego postępować może:

a) postać, wielkość i barwa pojedyńczych szyszek.

Szyszki u dobrego chmielu powinny być zamknięte, mniej lub więcej jajowate a nie kuliste; szlachetna odmiana ma tylko średnio wielkie szyszki; za najodpowiedniej wielkie szyszki uważa się takie, które są na 25-30 mm długie a na 15-20 mm szerokie w najszerszem miejscu.

b) Barwa powinna być jasna, żółto zielona, połyskująca; jasno zielona barwa dowodzi niedojrzałości; przesłany chmiel jest czerwono zabarwiony. Silną czerwoną barwę przybiera też chmiel przez leżenie na składzie, przyczem traci jedwabisty połysk i nabywa woni nieprzyjemnej, podobnej do zgniłego sera lub do trymetylaminu. Przez nasiarkowanie wyjaśnia się barwa chmielu. Czarne zabarwienie chmielu powoduje grzyb: Fumago salicina.

c) Okrywy powinny być miękkie, cienkie i rzadko użyłkowane; powinny wynosić 45%, żeberka zaś około 10-12% z całej szyszki.

d) Mączka chmielowa, najważniejsza część składowa chmielu, powinna być jasno żółta; gruczoły pod mikroskopem oglądane powinny być cytrynowo żółte, lśniące; rodzaje chmielu rozwieszające za mało mączki powiązą się „lekkiemi" w przeciwstawieniu do „ciężkich" obfitujących w mączkę. Ilość mączki waha się pomiędzy 8-16%.

e) Woń powinna być silnie korzenną, prawie odurzającą; smak czysty i przyjemnie gorzki. Pośledni chmiel ma woń silną, ostrą, podobną do czosnku.

f) Szlachetne gatunki chmielu nie mają prawie albo tylko zmarniałe owoce; poślednie gatunki chmielu mają zawsze owoce w szyszkach.

V. Brzeczka.

Brzeczkę bada się w ogólności jak słód a wz. jak piwo.

1. Ilość wyciągu.

Ilość wyciągu w brzeczce wynajduje się w praktyce albo zapomocą sacharometru Balling'a albo przez oznaczenie c.g. na wadze Westphalskiej albo w piknometrze i przez wyszukanie ilości wyciągu odpowiadającej temu c.g. w tabeli Balling'a N XI albo w tabeli Schultze = Ostermann'a N. XIII. a.

W ten sposób jednak wynajduje się tylko p-r-z-y-b-l-i-ż-o-n-ą ilość wyciągu, co poniekąd wystarczającem jest do praktycznych celów.

Przy d-o-k-ł-a-d-n-y-m rozbiorze wynajduje się ilość wyciągu (według N. Rüber'a i H. Ellion'a) w sposób podany przy sokach cukier zawierających (str. ~~[illegible]~~) przez wysuszenie 10 g brzeczki przy 97°C w przestrzeni zawierającej rozrzedzone powietrze.

Tabela ~~dla wyciągów~~ Schultze = Ostermann'a podająca ilość wyciągu obrachowaną jest na podstawie dokonanych oznaczeń suchej substancyi w brzeczce ogrzewanej na łaźni wodnej przy 70–75°C. przy zwykłem ciśnieniu powietrza, przyczem maltoza

nie otrzeźwia jeszcze całej ilości wody. Z tego względu tabela ta nie podaje rzeczywistej ilości suchej substancyi. H. Ellion obrachował więc nową tabelę (VIme XIII b), która podaje rzeczywistą ilość suchej substancyi odpowiadającą odnośnemu ciężarowi gatunkowemu i której wartości są zatem odpowiednio niższemi od wartości podanych w tabeli Schultze = Ostermann'a.

2. Maltoza.

50 cc rozcieńcza się wodą do 500 cc. 25 cc tej cieczy gotuje się przez 4 minuty z roztworem Fehling'a, wydzielony tlenek miedziawy zbiera się na sączku asbestowym i odważa jako Cu. W tablicy V odnaleźć można ilość maltozy odpowiadającą ilości odważonej miedzi.

Chcąc ilość maltozy oznaczyć przez miareczkowanie, to należy postąpić jak przy oznaczaniu dekstryny str. ~~207~~.

3. Dekstryna.

25–30 cc brzeczki rozcieńcza się wodą do 200 cc, dolewa 20 cc HCl o c.g. 1·1285 i ogrzewa przez 3 godziny na gotującej się łaźni wodnej; ciecz oziębioną zobojętnia się ługiem sodowym, uzupełnia wodą do 500 cc. W 25 cc tej cieczy oznacza się dekstrozę w sposób podany na str. ~~230~~.

Aby zaś ilość dekstryny znaleźć, potrzeba znalezioną ilość maltozy zredukować pierwej na dekstrozę przez pomnożenie jej liczbą 20/19 czyli przez 1·052, otrzymaną ~~ilość~~ liczbę odjąć od całej ilości dekstrozy i ~~otrzymaną~~ powstałą resztę po-

mnożyć przez 0·9. Jeżeli przyjmiemy, że było 14% wyciągu, 8·5% maltozy i 13·0% dekstrozy, to ilość ~~dekstrozy~~ dekstrozy =

$$[13{\cdot}0 - (8{\cdot}5 \times 1{\cdot}052)]\, 0{\cdot}9 = 3{\cdot}65\ \%.$$

4. Substancya azotowa.

20 cc brzeczki podparowuje się na łaźni wodnej do małej objętości w kolbie przeznaczonej do oznaczenia N, potem dodaje się kroplami (dla uniknięcia nadto gwałtownego wrzenia się cieczy) 20 cc kwasu siarkowego, ogrzewa początkowo nad małym, potem nad wielkim płomieniem aż do zabarwienia się cieczy na biało i dalej postępuje według metody Kjeldahl'a opisanej na str. ~~150~~.

5. Kwas.

20 cc brzeczki miareczkuje się 1/10 norm. ługiem sodowym według metody centkowania. Początkowo zobojętnia się tylko w przybliżeniu, potem dopiero za każdorazowem dodaniem 0·2 cc przenosi się kroplę cieczy na obojętny papier lakmusowy aż do chwili, w której zniknie czerwony pierścień otaczający kroplę.

Ilość kwasu obowiązuje się na kwas mlekowy; 1/10 cc norm. ługu = 0·009 gm. kwasu mlekowego.

6. Popiół

25 cc brzeczki podparowuje się do suchości w obszernej porcelanowej płaskiej, potem ogrzewa nad małym płomieniem, węgiel lekko rozgniata i postępuje dalej, tj. aż do spopielenia na biało w sposób podany na str. ~~230~~.

7. Moc barwy.

Patrz powyżej przy słodzie, str. ~~[illegible]~~, str. 6.

VI. Drożdże.

Odnośnie do wielkiego wpływu jaki wywierają drożdże na właściwości piwa a mianowicie na smak i na jego trwałość, jest bardzo ważnem poznać metody, według których rozbierać i oceniać można mieszaninę rozmaitych gatunków drożdży.

1. Podstawa metody.

Badania Hansen'a stwierdziły, że pomiędzy drożdżami istnieją pewne oznaczone gatunki, podobnie jak pomiędzy innemi gatunkami roślinnych istot, które przez zmianę warunków życiowych (ciepłoty i podłoża) zdolne są do przystosowania, jednak nie do trwałego przeobrażenia, że zatem nie można, jak dawniej utrzymywano, przez podwyższenie ciepłoty, zamienić dolnych drożdży w górne drożdże. Hansen hodował wiele gatunków drożdży a mianowicie wiele gatunków z tzw. dzikich rodzajów drożdży, tak, że było możebnem poznać ich zachowanie się przy różnych warunkach życiowych i na koniec opracować metodę, według której tzw. dzikie gatunki drożdży stanowczo uznawać i jako drożdże rozbierać można. Za stanowczą wyróżniającą oznakę uznał Hansen tworzenie askosporów i według tego odróżnił 6 różnych gatunków względnie ras drożdżaków, Saccharomyceles, które bardzo dobrze charakteryzują się przez rozmaite zjawiska występujące przy fermentacyi i przez rozmaite rodzaje piwa, które wytwarzają. Drożdże rozmnażają się mia-

nowicie nie tylko przez pączkowanie, lecz także za pomocą zarodków, które tworzą się w ten sposób, że pierwoszcza zawarta w silniejszych komórkach dzieli się po kilku procesach przedwstępnych na kilka części, które otaczają się błoną i pozostają w komórce macierzystej jak w worku (ascus), dopóki skórka tejże nie zostanie pochłoniętą (resorbowaną).

Tworzenie się zarodków workowatych (ascosporae) wyjaśniają następujące obrazy:

Fig. 145. Drożdżaki tworzące worki zarodkowe.

1. Saccharomyces cerevisiae I, 2. Sacch. Pastorianus I, 3. Sacch. Pastorianus II, 4. Sacch. Pastorianus III, 5. Sacch. elipsoïdeus I, 6. Sacch. elipsoïdeus II. — a Komórki tworzące ściany poprzeczne; b Komórki zawierające nienormalnie wielką ilość zarodków; c Komórki przedstawiające wyraźnie tworzenie się zarodków (według Hansen'a).

Następujące są Warunki w obec których tworzą się askospory: wyhodowanie bardzo silnych komórek drożdżowych, potem odebranie pokarmu z pozostawieniem wilgoci i ciepła. Szczególnie stopień ciepłoty ma bardzo wielki wpływ na czas, w ciągu którego następuje tworzenie się zarodków a tem tak wybitnie szczególnie wyróżniają się od siebie rozmajte rodzaje i rasy, że na tej podstawie możliwem jest ich rozróżnienie.

Tem mianowicie wyróżnia się też właściwy, w browarach hodowany rodzaj drożdży, S. cerevisiae wraz z swemi rasami od tz. „dzikich" rodzajów drożdży

(które nie korzystnie wpływają na smak i zdolność wyjaśnienia się piwa), że w tych samych warunkach i w tej samej cieplocie tworzy askospory o wiele później niż t.zw. dzikie rodzaje drożdży. Na tej podstawie w mieszaninie drożdży można przy równym sposobie badania, przy oznaczonej jednostajnie przez dłuższy czas utrzymywanej cieplocie po pewnym oznaczonym czasie rozpoznać dzikie drożdże po tem, że utworzyły askospory, jako też odróżnić od równocześnie obecnych drożdży dolnych narodków jeszcze nie tworzących i określić ich wzajemny stosunek.

2. Przeprowadzenie metody.

W razie potrzeby zbadania drożdży pewnego browaru należy je przesłać w papierze ~~sterylizowanym~~ wyjałowionym. W tym celu ~~sterylizuje~~ wyjaławia się tulkę z bibuły do sączenia i odpowiednią kopertę przez wygrzewanie ich przez 3 godziny przy 100° C. i oboje przesłać potem w drugiej kopercie z firmą odpowiedniego browaru. Tylko tą nasterylizowaną poprzednio nad lampką wyskokową przenosi się próbkę drożdży do tulki, przyczem bibuła wciąga w siebie całą wilgoć. Tulkę wkłada się do nasterylizowanej koperty, kopertę nakleja i potem wkłada ją w drugą jeszcze kopertę.

Jeżeli zbadać należy mętny drożdżowe w piwie, to z próbki dobrze skłóconej wlewa się część do słoiczkowatego naczynia, naczynie szczelnie przykryte pozostawia się przez 12–24 godzin i utworzony osad bada najpierwej pod mikroskopem. Jeżeli w osadzie znajdują się różnie ukształtowane drożdże, to resztę osadu wlewa się do

małej kolbki Erlenmeyer'a zawierającej już ~~zasterylizowaną~~ wyjałowioną brzeczkę i szczelnie zatyka czopkiem z waty.

Kolbkę zawierającą próbkę drożdży do zbadania przeznaczonych wstawia się teraz do termostatu przy 25° C. na 24 godzin; przez ten czas brzeczka silnie fermentuje a drożdże ~~silnie~~ szybko się rozrastają.

Odjęcie pożywienia i utworzenie się askosporów następuje w ten sposób, że drożdże z brzeczki nakłada się w cieńkiej warstwie na krążki z gipsu i wstawia je do płaskich naczyń szklannych i ~~odpowiednio~~ wilgotne pozostawia przez 30–35 godzin w ciepłocie 25° C. Krążki gipsowe do tego przeznaczone należy najpierwej z kurzu oczyścić, potem ~~zasterylizować~~ wyjałowić przez przeciągnięcie ich kilka razy przez płomień lampy gazowej, przyczem nie należy ~~je~~ ich ogrzewać zbyt silnie, gdyż łatwo pękają, albo nawilżone wodą stają się krystalicznemi i w ten sposób przedłużają lub zupełnie przeszkadzają tworzeniu się zarodków. Tak ~~zasterylizowane~~ wyjałowione krążki umieszcza się w ~~zasterylizowanych~~ wyjałowionych również naczyniach szklannych.

Korzystniej jest jednak równocześnie ~~sterylizować~~ wyjałowić krążki gipsowe wraz z ~~odpowiedniemi~~ przynależnemi naczyniami szklannemi. Poczem na dno naczynia nalewa się wody ~~zasterylizowanej~~ wyjałowionej ~~o tyle~~ taką ilość, aby prócz wody wessanej w krążek pewna jej ~~ilość~~ część znajdowała się jeszcze na dnie naczynia np. w warstwie na 2–3 mm wysokiej. Poczem z nad drożdży znajdujących się na dnie kolbki zlewa się brzeczkę aż do pozostałości około 10 cc., ciecz ~~mąci~~ miesza się z osadem i pręcikiem ~~zasterylizowa-~~ wyjałowionym

~~wym~~ wyjmuje się kroplę cieczy z drożdżami i rozciera ~~się~~ ją w 3 smugach na krążku gipsowym. Szczególnie ważną przy rozwoju zarodków jest ta okoliczność, aby warstwa drożdży nie była za grubą, ~~jak z drugiej strony~~ jednakże zbyt cienka warstwa utrudnia bardzo wyszukiwanie komórek drożdżowych i dlatego wielkiego starania potrzeba dokładać przy nakładaniu warstwy drożdży na krążek ~~i wtenczas najlepiej odnośnie do grubości jest nałożone~~ a grubość jej wtenczas dostateczną, gdy smuga połyskuje jedwabisto. Po nałożeniu tych samych drożdży na 1 lub 2 krążki, przykrywa się naczynia szklanne, wstawia je do termostatu przy 25° C. pozostawia je tam przez 30-35 godzin i po upływie tego czasu bada próbki ~~ponownie~~ pod mikroskopem. Jeżeli ~~po upływie tego~~ więc w tym przeciągu czasu drożdże wytworzyły już zarodki, to ~~są to~~ badane drożdże są tak zw. dzikie drożdże (S. Pastorianus), w przeciwnym razie wstawia się krążki jeszcze do termostatu i bada ponownie po kilku godzinach.

~~Zwyczajnie~~ Zazwyczaj wystarcza, aby w piwie lub drożdżach stwierdzić tylko obecność lub nieobecność dzikich drożdży. Jeżeli zaś chciałby kto zbadać i odróżnić nawet i rodzaje, to potrzeba przeprowadzić ~~zwykle~~ hodowle różnych rodzajów drożdży, których czystość zbadać potem należy ~~przez~~ jeszcze na podstawie rozwoju zarodków.

Z pomiędzy tych rodzajów drożdży, które ~~jest~~ odosobnił w czystych hodowlach ~~przeprowadził~~ i ~~które~~ opisał Hansen podaję następujące:

Fig. 146. Saccharomyces cerevisiae I.

(Postacie z osadu według Hansen'a.)

Są to drożdże górne; wyhodowane w brzeczce przedstawiają w osa-

dzie postacie składające się przeważnie z wielkich, okrągłych lub jajowatych komórek. W tych warunkach hodowania nie spotyka się komórek wydłużonych.

Ten rodzaj drożdży równie jak i Sacch. Pastorianus I, II, III i Sacch. elips. I i II wytwarzają i-n-w-e-r-t-y-n-ę, przez przemianę sacharozy w cukier inwertowy.

Fig. 147. Saccharomyces Pastorianus I.

(Postacie z osadu według Hansen'a.)

Rodzaj ten należy do klasy dolnych drożdży i hodowany w brzeczce tworzy szczególnie w postaciach w osadzie spotykanych przeważnie wydłużone zbliżone kształtem do kiełbasy, także wielkie i małe, jajowate i okrągłe komórki. ~~Hodowle nakłowane tym rodzajem dają na żelatynie przy 15° C. po 16 dniach kolonie o brzegach prawie gładkich, czem właśnie te drożdże wyróżniają się od następujących gatunków. Znajdują się również często w powietrzu browaru, zdaje się jednak, że nie wywierają na piwo szkodliwego wpływu.~~

Znajdują się one w powietrzu, w tych przestrzeniach, gdzie fermentacya się odbywa i ~~nada-ją~~ udzielają piwu nieprzyjemnego, gorzkiego smaku.

Fig. 148. Saccharomyces Pastorianus II.

(Postacie z osadu według Hansen'a.)

Sacch. Pastorianus należy do słabych górnych drożdży; po wyhodowaniu w brzeczce postacie osadowe przedstawiają się przeważnie jako wydłużone, kiszko-

wate, także wielkie i małe okrągłe komórki. Hodowle nakłowane ~~tym rodzajem dają~~ tworzą na żelatynie przy 15° C. po 16 dniach kolonie o brzegach prawie gładkich, czem właśnie te drożdże wyróżniają się od następujących gatunków. Znajdują się również często w powietrzu zawartem w przestrzeniach browaru, zdaje się jednak, że nie wywierają na piwo szkodliwego wpływu.

Fig. 149. Saccharomyces Pastorianus.

(Postacie z osadu według Hansen'a)

Sacch. Pastorianus III jest górnofermentujący; podobnie jak S. Pastor. II rozwija w brzeczce przeważnie wydłużone, kiszkowate, także wielkie i małe, jajowate lub okrągłe komórki, odróżnia się jednak od tego rodzaju w hodowli kłutej tem, że na żelatynie z wodą podrożdżową przy 15° C. po 16 dniach tworzy kolonie o brzegach wyraźnie włoskowatych.

Temu rodzajowi przypisują właściwość mącenia piwa.

Fig. 150. Saccharomyces elipsoïdeus I.

(Postacie z osadu według Hansen'a.)

Sacch. elips. I znachodzi się przeważnie na powierzchni dojrzałych winogron.

Są drożdżami dolno fermentującemi; w brzeczce powstają w osadzie przeważnie jajowate i okrągłe komórki, kiszkowate zaś twory są rzadsze.

Hodowla kłuta na żelatynie ~~z brzeczką~~ rozpuszczonej w brzeczce (brzeczka z dod. 5 1/2 % żelatyny) okazuje w przeciwstawieniu do innych podobnych gatunków przy 25° C po 11 – 14

dniach kolonię właściwie siatkowato zbudowaną, poczem też rodzaj ten gołem okiem rozpoznać można.

Fig. 151. Saccharomyces elipsoïdeus II.
(Postacie z osadu według Hansen'a.)

Sacch. elips. II jest dolnofermentujący; postacie znajdujące się w osadzie brzeczki składają się, u jak poprzednich, przeważnie z jajowatych i okrągłych kómórek; kiszkowate zaś twory rzadko można spotkać.

Ten rodzaj należy do drożdży które mącą piwo.

Fig. 152. Dolne drożdże Carlsberg N I.
według rysunku Hansen'a.

Fig. 153. Dolne drożdże Carlsberg N II.
kilka kómórek z zarodkami; według rysunku Hansen'a.

Doświadczenia i obserwacye przeprowadzone w browarze Alt-Carlsberg w Kopenhadze z rozmajtemi, czysto wyhodowanemi dolnemi drożdżami okazały w jak wysokim stopniu produkt fermentacyjny zależnym jest od rodzaju drożdży.

W wzmiankowanym browarze używano obu ras (N I. i II.) przedstawionych powyżej.

Pod mikroskopem spostrzedz już można znaczne różnice, przyczem rasa I składa się z podługowatych kómórek, pomiędzy któremi nie rzadko

znajdują się małe kończyste twory o ziarnistej treści. Jeżeli te drożdże wymyte wodą umieści się na krótki czas pod lodem, to spostrzedz można, że treść poszczególnych kómórek staje się bardzo szybko ziarnistą, i jeżeli się je przez kilka dni w ten sposób przechowuje, to ilość obuwartych kómórek bardzo się zwiększa.

Kómórki rasy N II są w normalnych warunkach krótkie owalne i prawie kuliste.

Rasa N II rozwija swe zarodki na gipsie o wiele szybciej i obficiej aniżeli rasa N I.

Oba rodzaje drożdży rozróżniają się przy fermentacyi tem, że N II tworzy zbite wysokie bryzy i gęstą zbitą powłokę, i powoduje stosunkowo szybkie wyjaśnienie, podczas gdy N I. nie tworzy tak wysokich bryz i powolniej ciecz wyjaśnia.

Fig. 154. Saccharomyces apiculatus według Hansen'a.
a – a" Powstanie nowej kómórki przez pączkowanie w przeciągu 3½ godziny. – b – b" Pączkowanie kómórki w dwóch przeciwnych kierunkach. c Szereg kómórek, c" ten sam szereg w ¾ godz. później. d – d' Rozwój w 5/4 godziny, e – e" w 2¼ godziny, f – f" w 3 godzinach. Od e – f spostrzedz można, że owalne kómórki najpierw pączkują, tj. wydają pączek, który dopiero później przybiera właściwą postać do cytryny podobną.

Sach. apiculatus występuje w większej ilości w drożdżach winnych i w belgijskiem samofermentującem piwie; znajdują się one zawsze na dojrzałych, słodkich, soczystych owocach jak na winogronach, agreście itp. Drożdże te nie mogą wydzielać inwertyny i nie są w stanie przefermentować maltozy, dla tego też w wyciągu słodowym sprowadzają tylko słabą fermentacyę aż do 1% wyskoku.

W jednej kropli pożywki obserwowanej pod mikroskopem można widzieć ten grzybek w jego właściwej postaci podobnej do cytryny, jak go fig. 154 przedstawia.

3. Czysta hodowla drożdży.

Zasługą Hansen'a jeszcze większą i w praktyce bardzo doniosłe mającą znaczenie jest wynalezienie metod do czystego hodowania oznaczonych gatunków drożdży w większych ilościach.

Jest rzeczą ogólnie wiadomą, że browary bardzo często wraz z zmianą drożdży zmieniać muszą i „robotę", skutkiem tego, że własne drożdże zanieczyściły się lub też zwyrodniały. Pobierają one drożdże znowu z innych browarów, wydają na to bardzo wiele pieniędzy i nie mają przytem żadnej pewności, czy nabyte drożdże mają jaką wartość; jedynem zapewnieniem dla nich jest dobra sława dotyczącego browaru. Przez używanie zaś czystych hodowli drożdży zapewnia się dobry wynik i racyonalny ruch browaru; takie też drożdże zabezpieczają piwo od chorób, które nieraz są powodem znacznych strat; w ten sposób otrzymuje piwowar czyste drożdże, które nietylko drożej sprzedaje, lecz dochodzi zarazem do znakomitych wyników bez

wielkich wydatków.

We wielu ~~wielkich~~ znaczniejszych browarach robiono próby z czystą hodowlą drożdży Hansen'a i otrzymano nadzwyczaj dobre wyniki. Piwa otrzymane przy pomocy tych drożdży miały mimo różnego rodzaju brzeczki pewien oznaczony charakter i pewien stały smak, który jednak prawie ~~zawsze~~ wszędzie nie zgadzał się ~~prawie zawsze~~ z przyjętym w owych okolicach ~~stronach~~, co ~~stanowczo~~ spowodowało browary do stanowczego ich zarzucenia ~~nieużywania ich~~. Że jednak Równie dobrze jak drożdże Hansen'a hodować można na czysto także inne rasy drożdży a doświadczenie nauczyło że ~~ponieważ~~ właściwości pewnej rasy drożdży ~~okazały~~ są bezwzględnie stałe~~mi~~, ~~więc~~ ~~można~~ zatem za pomocą metody Hansen'a wyhodować jesteśmy w stanie najodpowiedniejsze i najdogodniejsze drożdże ~~odpowiednio~~ dla miejscowych stosunków któregokolwiekbądź browaru. Mała ilość drożdży, nadających się zupełnie dla browaru, dobrze przechowana służyć potem może ~~za~~ za materyał do wyhodowania wielkich ilości, skoro „pracujące" ~~dawniejsze~~ drożdże już się zanieczyściły ~~się~~ albo zwyrodniały.

Wyniki prac Hansen'a wywrą także wielki wpływ na gorzelnie~~ach~~ i fabryki~~ach~~ drożdży prasowanych, ponieważ leży w interesie tych fabryk, aby miały drożdże posiadające zawsze jednakowe własności.

Metoda otrzymywania większych ilości czystych drożdży.

Z tego gatunku ~~tych~~ drożdży, które w przyszłości mają być wyhodowane, ~~od~~ wybiera się próbkę przeciętną z kadzi fermentacyjnej i to z powierzchni brzeczki w tej chwili, kiedy co tylko utworzyła się cieńka powłoka tj. przy początku głównej fermentacyi. W ten sposób otrzymuje się nie tylko żądany rodzaj w stanie nawet dosyć czystym

lecz zarazem także młode i silne kómórki. Część tej próbki przeciętnej przenosi się do wyjałowionej brzeczki, w której drożdże przy ciepłocie 25–30°C. wywołują silną fermentacyę. Gdy się już fermentacya rozpoczęła, zlewa się część brzeczki i osad pozostały używa do właściwej czystej hodowli.

~~Przy tej czynności~~ Do tego potrzeba ~~najpierwej~~ 2 kolbek Chamberland'a na 30 cc. Kolbki te mają postać uwidocznioną na fig. 155; opatrzone są u góry obszlufowaną nakrywką szklanną, której ~~cieńki~~ szczyt wąsko wyciągnięty zatkany jest wyjałowioną watą. W kolbkach ~~nich~~ znajdują się pożywki a mianowicie brzeczka z wyciągiem z chmielu i z 5% żelazny, naturalnie cała ciecz ~~wszystko~~ w stanie wyjałowionym. Przed zaszczepieniem kolbek ~~pożywki~~ ~~kolbek~~, wlewa się tyle osadu powyższego do podobnej ~~podobnej~~ kolbki a zawierającej wyjałowioną wodę, ~~tak~~ aby ciecz ~~ta~~ wyraźnie zmętniała, silnie kłóci w celu równomiernego rozdzielenia kómórek i pręcikiem szklannym przenosi ~~się~~ kroplę tej wody pod mikroskop, aby zbadać i ocenić ilość kómórek zawieszonych w wodzie. Poczem rozpuszcza się przy 30°C. galaretę znajdującą się w kolbce Chamberland'a i zaszczepia ją wyjałowionym drucikiem platynowym zamaczanym w powyższej wodzie. Jeżeli ta mięszanina wodna zawiera tylko małą ilość kómórek, to drucik platynowy zanurza się głęboko w galarecie w przeciwnym razie tylko na dwa milimetry. Po zaszczepieniu mięsza się galaretę unikając jej spienienia i wybiera się z niej dwie próbki wyjałowionym pręcikiem szklannym i przenosi je na szkiełko przedmiotowe i znowu bada pod mikroskopem czy w jednej kropli nie ma za dużo kómórek drożdżowych, aby przy

późniejszej hodowli w wilgotnej przestrzeni pojedyncze komórki miały dosyć miejsca do utworzenia osady (kolonii). Jeżeliby w jednej kropli za mało było komórek, to potrzeba drucikiem platynowym dodać jeszcze wodnego roztworu drożdży, w przeciwnym razie dolać galarety do kolbki, aby ilość komórek ~~rozprowadzić~~ w cieczy rozprowadzić. W razie utrafienia dopowiedniego stosunku, przystępuje się do hodowli w wilgotnej przestrzeni. Składa się ona z szkiełka przedmiotowego, do którego przylikowanym jest pierścień szklanny. W utworzone zagłębienie wlewa się małą ilość wyjałowionej wody; na pierścieniu umieszcza się szkiełko nakrywkowe, na którem znajduje się kropla zaszczepionej galarety. Szkiełko przykrywkowe jest podzielone na czworoboki opatrzone liczbami w celu łatwiejszego wynalezienia miejsca, w którem znajdują się drożdże. Kilka takich szkiełek przykrywkowych dowiaduje się podziałka do góry, na każde wpuszcza się kroplę galarety, wszystkie razem przykrywa dzwonem aż do chwili stężenia galarety, poczem każde do strony galarety przykłada się na pierścień szklanny poprzednio wazeliną posmarowany. Gdy to przestrzenie wilgotne, zamknięte szczelnie od dostępu zewnętrznego powietrza, przez co wykluczonem jest niebezpieczeństwo zakażenia galarety i w każdej takiej przestrzeni wilgotnej obserwować można postęp rozwoju komórki w osadzie (kolonije) a jeżeli natrafi się więcej takich hodowli, to otrzymuje się cały szereg czystych hodowli i to rozmaitych drożdży, które się przy powyższych czynnościach do czystej hodowli zabrało, choć między niemi znaleść się może kilka takich, które należą do innych

rodzajów drożdży. Rodzaj wyszukanej czyli w wzroście swoim bez przerwy śledzonej osady oznaczyć dokładnie można za pomocą czworobocznej podziałki na szkiełku przykrywkowem, tak że osadę utworzoną z pewnej oznaczonej kómórki drożdży można zawsze z łatwością odnaleść.

Jeżeli osada wyprowadzona z jednej pojedyńczej kómórki ma służyć do hodowli na wielką skalę, to do tego potrzeba mieć w zapasie kilka kolbek Pasteur'a. Mają one postać na fig. 156 przedstawioną; napełnia się je do połowy brzeczką zaprawioną chmielem i wyjaławia wraz z brzeczką. Boczna rurka a służy do napełniania i wprowadzania materyału przeznaczonego do szczepienia; kolbkę zamyka się przez nałożenie na rurkę a rurki kauczukowej zatkanej pręcikiem szklannym. Długa zakrzywiona szyjka doprowadza do wnętrza powietrze, otwór zaś jej zatyka się tylko czopkiem asbestowym.

Fig. 155. Kolbka Chamberland'a. Fig. 156. Kolbka Pasteur'a.

Jeżeli czystą hodowlę wyprowadzić chcemy z jednego rodzaju wyhodowanego w wilgotnej przestrzeni, to musimy przysposobić 4–5 takich kolbek. Taka ich ilość bowiem jest potrzebną, aby mieć pewność wyniku przeprowadzić się mającego szczepienia, które uskutecznia się w następujący sposób: odnośne osady (kolonie) przeznaczone do dalszego rozmnażania, zaznacza się najpierwej w ten sposób, że w danem miejscu szkiełka robi się pierścień białą farbą. Poczem zdejmuje się szkiełko z pierścienia szklannego, układa je odwrotnie na czarnej podkładce, kolonię nakłówa drucikiem

platynowym (wyjałowionym przez przeciągnięcie go kilka razy przez płomień) na 1½ cm. długim a 0·5 mm grubym i wrzuca ~~się drucik~~ go ~~(który się trzyma w pinsecie)~~ boczną rurką do kolbki Pasteur'a. Kolbkę przytem o tyle się przechyla, że ciecz o mało że przez rurkę a wypływać nie zacznie. Poczem ciecz kilka razy przeciąga się nad płomieniem i rurkę boczną zatyka rurką kauczukową. ~~W miejsce~~ Zamiast kolbki (fermentacyjnej) Pasteur'a ~~równie dobrze do tego~~ użyć można z równie dobrym skutkiem kolbki Erlenmeyer'a, którą zatyka się w danym razie czopkiem z waty i kilkoma warstwami wyjałowionej bibuły do sączenia.

Po upływie dwóch dni fermentacya w kolbce jest w całej pełni ~~Po upływie~~ a po tygodniu utworzy się obfita ilość drożdży osadzających się już na dnie, wtenczas mięsza się ~~więc~~ treść kolbki, ~~a~~ i całą ciecz wlewa do wielkiego przyrządu hodowlanego na 150 l. Taki zaś przyrząd ustawia się najczęściej w piwnicy przeznaczonej do fermentacyi.

Przyrząd ten, przedstawiony na fig. 157, składa się z 3 głównych części i rurek łączących je z sobą: 1. z pompy powietrznej A i z zbiornika na powietrze B; 2. z naczynia fermentacyjnego C i 3. z pojemnika na brzeczkę D. Pompa A poruszana jest siłą maszyny i pobiera powietrze przechodzące już przez sączek. Pojemnik B opatrzony jest manometrem i klapą bezpieczeństwa i wypróbowany na ciśnienie 1–4 atmosfer. B z C i z D połączone jest za pomocą rur doprowadzających powietrze, które przesącza i wyjaławia się przez sączki g i m; sączki te są to rurki metalowe wypełnione bardzo zbitą watą. Sączek g wydłuża się ku dołowi w rurkę (szklanną) f, która jest w połączeniu z naczyniem fermenta-

cyjnem e za pomocą kurków e i h. W przy-

Fig. 157. Przyrząd do nieprzerwanej hodowli drożdży.

krywie naczynia C umieszczonym jest kurek i rurka c, która sięga aż do dołu i nurza się w naczyniu d zawierającem wodę. Prócz tego w naczyniu C umieszczonym jest przyrząd do mieszania. Naczynia C i D połączonemi są z sobą za pomocą kurków i rurki k. Sączek m wydłuża się w rurkę dochodzącą do połowy pojemnika D, u dołu zamkniętą lecz mającą otwór z boku. Rurka n ma ten sam cel co rurka c przy C. Przez rurkę u i kurek s doprowadza się brzeczkę, kurek q służy do odpuszczania zbytniej brzeczki, kurek r do wypróżnienia naczynia D. Wieniec p składa się z rurek, przez które w razie potrzeby przepuszcza się zimną wodę na około ścian zbiornika D. Reszty zaś łatwo się można domyśleć z rysunku. Bliższy też opis znaleść można w „Untersuchungen aus d. Praxis d. Gährungsindustrie" przez Dr. E. Chr. Hansen'a albo w „die Organismen d. Gährungsindustrie" przez Jörgensen'a.

Przyrząd musi być szczelnie złożonym i wyjałowionym przed użyciem. Wyjałowienie przeprowadza się w ten sposób, że rurę doprowadzającą parę łączy się z oboma kurkami k i przez nie wpuszcza ~~się~~ parę przez pół godziny, tak aby wychodziła nie tylko przez rurki c i n, lecz także przez wszystkie zapadki i klapy znajdujące się przy obu zbiornikach. Sączki q i m wyjaławia się przez ten czas w suszarni przy 150° C. i na krótki czas przed ukończeniem wyjaławiania parą

obu zbiorników przykręca ~~się~~ je do odpowiednich rur, potem usuwa się rurę odprowadzającą parę i zamyka wszystkie kurki. W tej chwili otwiera się kurki przy sączkach, przez co powietrze znajdujące się pod ciśnieniem 1–2 atmosfer w naczyniu B napływać będzie przez sączki do oziębionych zbiorników C i D. Zaraz po wyjałowieniu otwiera się kurek s i ~~właśnie co~~ świeżo ugotowaną brzeczkę przelewa się do naczynia D a gdy już nadmiar jej odpływać zacznie kurkiem q, zamyka się kurek s. Skoro brzeczka początkowo dobrowolnie, potem przy pomocy przyrządu ostudzającego ochłodnie do 11° C, przeprowadza się ją przez rurkę k do naczynia fermentacyjnego C w takiej ilości, aby nie dochodziła do ~~dosięgła~~ rurki j, przez którą wlewa się teraz z kolbki czysto wyhodowane drożdże. Poczem zbiornik C napełnia się brzeczką prawie do pełności i drożdże w niej rozdziela dokładnie przez puszczenie w ruch przyrządu mięszającego. Po upływie 10 dni można już wyjąć utworzone drożdże. Piwo nad drożdżami stojące odlewa się przez kurek l. Z zbiornika D przepuszcza się przez rurkę k małą ilość brzeczki, mięsza brzeczkę z drożdżami i rozrzedzone drożdże wypuszcza się aż po znak (10 c) przez kurek l do czystej wanienki, dopuszcza jeszcze raz brzeczki i otrzymuje znowu pewną ilość rozrzedzonych drożdży. Reszta znajdująca się w naczyniu (aż po znak 10 c) służy do nowej hodowli.

~~Ponieważ~~ Rurka j umieszczona przy naczyniu fermentacyjnem, jest połączona wężem kauczukowym z rurką szklanną i ściskaczem, ~~więc~~

i służyć ~~może~~ do badania czystości hodowli w naczyniu C.

4. Badanie siły fermentacyjnej w drożdżach.

W celu otrzymania stanowczych wskazówek co do dobroci drożdży, oznacza się ich siłę fermentacyjną tz. siłę rozkładania cukrów utworzonych ze skrobi. Za miarę do oceniania służy ilość kwasu węglowego, ~~jaką wytworzyną zostaje z pewnej oznaczonej ilości cukru~~ jaka wytworzoną zostanie z wiadomej ilości cukru.

Do tego służą dwie metody: metoda Meissl'a, przy której odważa się kwas węglowy i metoda Hayduck'a, przy której oznacza się objętość kwasu węglowego. Na podstawie do dziś robionych prób pierwszeństwo należy się ~~pierwszej~~ metodzie Meissl'a.

a) M-e-t-o-d-a M-e-i-ss-l'a. 400 g cukru trzcinowego (rafinady), 25 g fosforanu amonowego i 25 g fosforanu potasowego uciera się na proszek i dokładnie miesza. 4·5 g tej mieszaniny wsypuje się do kolbki Erlenmeyer'a A, fig. 158, o pojemności ~~na~~ (70-80 cc. ~~do której dostosowuje się~~ i do niej dobiera) kauczukową zatyczkę podwójnie przedziurawioną i w jeden otwór wsuwa się rurkę a sięgającą do dna kolbki i u góry zatkaną czopkiem kauczukowym b, w drugi zaś małą rurkę z chlorkiem wapniowym c albo tak zwaną rurkę fermentacyjną zawierającą małą ilość kwasu siarkowego. Mieszaninę proszków (rozpuszcza się w kolbce) w 50 cc. wody gipsowej, którą przysposabia się przez rozcieńczenie 30 cz. nasyconego roztworu gipsowego 70 cz. przekroplonej wody nasyconej powietrzem. Wodę przekroploną zaś nasyca się powietrzem w celu

uniknięcia później błędów, gdyż sama przez się woda przekroplona zawiera zawsze większe lub mniejsze ilości powietrza. Przygotowuje się ją jużto przez kłócenie do pół nalanej flaszki, albo przez przeprowadzenie powietrza przez wodę. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się dokładnie odważony 1 g drożdży i rozmąca go w cieczy przez lekkie wstrząsanie kolbki lub przez rozgniecenie pręcikiem tak, aby grudek nie było i aby drożdże jednostajnie rozprowadzone były w całej cieczy. Poczem odważa się kolbkę wraz z zawartością i zatyczką kauczukową b i wstawia ją do ogrzewalnika (termostatu) na 6 godzin

Fig. 158. Kolbka do fermentacyi.

przy ciepłocie 30° C. Po upływie tego czasu wyjmuje się kolbkę z ogrzewalnika, studzi ją szybko, wyjmuje zatyczkę kauczukową b, przeprowadza powietrze dla wypędzenia całej ilości CO_2 i wreszcie odważa kolbkę złożoną jak poprzednio. Strata na wadze podaje ilość CO_2, utworzonego ~~który powstał~~ przez przefermentowanie cukru i ~~wypędzonym został~~ następnie wydalonego z kolbki.

W celu porównania siły fermentacyjnej drożdży, przyjmuje Meissl takie drożdże za normalne, które w powyższych ~~takich samych~~ warunkach wywiążą 1·75 g CO_2. Jeżeli więc ~~się~~ siłę takich drożdży przyjmie się za = 100, to na podstawie proporcyi 1·75 : n = 100 : x wynaleść można w odsetkach siły ~~normalnej~~ normalnej siłę fermentacyjną drożdży badanych, które wywięzują n ~~g~~ ~~CO_2~~ gramów CO_2.

Siła fermentacyjna drożdży prasowanych = 75 – 85% siły normalnej.

b) M-e-t-o-d-a Hayduck'a. Przy badaniu według tej metody używa się przyrządu przedstawionego na fig. 159, podobnego do przyrządu Dumas'a służącego do oznaczenia azotu lub do przyrządu Scheibler'a do oznaczenia CO_2, a składającego się przeważnie z rury o pojemności 500 cc. podzielonej na cc.

Fig. 159. Przyrząd do oznaczania siły fermentacyjnej.

40 g. cukru trzcinowego rozpuszcza się w 400 cc wody. W tym roztworze rozmąca się w moździerzyku 10 g badanych drożdży, aby wszelkie grudki rozetrzeć. Ciecz rozszlamowaną wlewa się do flaszki litrowej, moździerzyk spłukuje ~~się~~ kilka razy roztworem cukrowym i nakoniec resztę cieczy wlewa się do flaszki. Treść flaszki miesza się dokładnie i flaszkę niezatkaną ogrzewa się na łaźni wodnej przez godzinę przy 30° C. Dopiero po upływie tego czasu łączy się flaszkę za pomocą węża kauczukowego z przyrządem napełnionym wodą po 0 podziałki. W celu zapobieżenia zaś, aby woda nie pochłaniała CO_2, nalewa się małą ilość nafty do górnej części rury. Dokładnie po upływie godziny zamyka się kurek d znajdujący się przy górnem ramieniu rury, z wązkiej rury wypuszcza się przez kurek dolny e tyle wody, że powierzchnie jej znajdują się ~~stoją~~ na jednej wysokości w obu rurach i odczytuje się ilość cc, które zajmuje wywiązany CO_2. Liczba ta może wyrażać wprost siłę fermentacyjną drożdży; albo też według niej obrachowuje się ciężar cukru rozłożonego przez 100 g. drożdży a to przez pomnożenie znalezionej ilości cc. CO_2 liczbą 0·03841. (342 g. cukru trzcinowego przy zupełnem przefermentowaniu wydają

176 g. CO_2, a że 1 cc. CO_2 waży 0·001977 g., to ciężar cukru potrzebnego do wydania 1 cc CO_2

$\left[\frac{342}{176} . 0{\cdot}001977\right] = 0{\cdot}003841$ g.)

VII. Piwo.

1. Oznaczenie ciężaru gatunkowego.

Ciężar gatunkowy piwa oznacza się albo na dokładnej wadze Westphal'skiej albo w piknometrze przy 15° C. (por. str. ~~350~~) a to jedynie tym w celu, aby ~~uzyskane~~ znalezione wartości w % obj. obrachować na % ciężarowe.

D-o 1-e-g-o o-z-n-a-c-z-e-n-i-a j-a-k-o 1-e-z d-o k-a-z-d-e-g-o n-a-s-t-ę-p-n-e-g-o n-a-l-e-ż-y p-i-w-o u-w-o-l-n-i-ć o-d k-w-a-s-u w-ę-g-l-o-w-e-g-o p-r-z-e-z k-l-ó-c-e-n-i-e w w-i-e-l-k-i-e-m d-o p-ó-ł n-a-p-e-ł-n-i-o-n-e-m n-a-c-z-y-n-i-u w p-r-z-y-b-l-i-ż-e-n-i-u p-r-z-y 15° C. t.j. w c-i-e-p-ł-o-c-i-e p-r-z-y k-l-ó-r-e-j p-r-z-e-p-r-o-w-a-d-z-o-n-e-m b-y-ł-o o-z-n-a-c-z-e-n-i-e c. g.

2. Oznaczenie wyskoku i wyciągu.

Odważa się dokładnie 75 cc. piwa pozbawionego CO_2, rozcieńcza jeszcze 10–15 cc. wody i przechrapla do podstawionego w miejsce odbieralnika piknometru o objętości 50 cc, dopóki przechrop nie napełni piknometru po szalę lub po znak. Pozostałą resztę tj. wyciąg uzupełnia się wodą do pierwotnego ciężaru, dokładnie miesza i oznacza jej c.g. Według tabelki Schultze-Ostermann'a N XIII a (por. str. ~~394~~) wynajduje się ilość wyciągu w % ciężarowych.

Przekrop ustawia się w piknometrze dokładnie po znak przy ciepłocie 15° C. albo też stan cieczy odczytuje się według podziałki i potem waży, przez co otrzymuje się c. g. przekropu. Ilość wyskoku odpowiadającą wynalezionemu c. g. odnaleść można według tablicy Baumhauer'a № XVI; znaleziona liczba pomnożona przez ciężar przekropu i podzielona przez ciężar przekroplonego piwa podaje ilość wyskoku w % ciężarowych (a mianowicie):

$$\underline{A} = \frac{\underline{D} \cdot \underline{d}}{\underline{g}} = \frac{\text{ciężar wyskok. przekropu} \times \text{\% wyskoku według tabelki.}}{\text{ciężar przekroplonego piwa.}}$$

I-l-o-ś-ć w-y-c-i-ą-g-u p-i-e-r-w-o-t-n-e-j
b-r-z-e-c-z-k-i i s-t-o-p-i-e-ń p-r-z-e-f-e-r-m-e-n-t-o-w-a-n-i-a.

Z ilości wyciągu i z ilości wyskoku zawartych w piwie obrachować można ilość wyciągu pierwotnej brzeczki, jakoteż i stopień przefermentowania piwa. Pierwszą ilość wynaleść można już w przybliżeniu przez podwojenie ilości wyskoku i dodanie do niej ilości wyciągu dokładniej zaś według wzoru:

$$\text{ilość wyciągu pierwotnej brzeczki} = \underline{e} = \frac{100(\underline{E} + 2{\cdot}0665\,\underline{A})}{100 + 1{\cdot}0{\cdot}665\,\underline{A}},$$

$$\text{stopień przefermentowania według wzoru } 100\left(1 - \frac{\underline{E}}{\underline{e}}\right),$$

przyczem $\underline{E}$ oznacza ilość wyciągu, $\underline{A}$ ilość wyskoku i $\underline{e}$ ilość wyciągu pierwotnej brzeczki.

Ilość wyciągu przy piwie sprzedawanem na szklanki i przy leżaku wynosi 2-5%, przy boku, Salwatorze itp. 4-8%. Stosunek pomiędzy wyskokiem a

resztą wyciągu (pozostałą po odjęciu ilości popiołu od całej ilości wyciągu) wynosi zazwyczaj 1:1·3–2, jednak na pewno nie można przypuszczać dodatku wyższego albo cukru ziemniaczanego nawet przy bardzo nieznacznie zmienionym stosunku. — Młode lub też z jakiegokolwiek bądź względu źle przefermentowane piwa wykazują mniejszy stopień przefermentowania. Aby takie piwa o ile możności do sprzedaży usunąć, potrzeba przyjąć 48° tj. 48% jako najniższą ilość wyciągu zawartego w brzeczce. Piwa wykazujące niższy, jakoteż bardzo wysoki stopień przefermentowania nie są trwałe.

3. Oznaczenie cukru (maltozy).

Piwo pozbawione CO_2 rozcieńcza się potrójną ilością wody i 25 cc tej mieszaniny miesza się na zimno z 50 cc. roztworu Fehling'a, ogrzewa do wrzenia i pozostawia gotując jeszcze przez 4 minuty. Dalej postępuje się według opisu na str. ~~111~~ podanego, odczytuje ilość maltozy odpowiadającą ilości odważonej miedzi z tabelki V. i ilość maltozy obrachowaną dla 100 cc piwa przeobrachowuje się na % ciężaru we przez podzielenie jej przez c. g. piwa.

4. Oznaczenie dekstryny.

50 cc. piwa miesza się z 15 cc. HCl (c. g. 1·125, ciecz uzupełnia ~~się~~ wodą do 200 cc. W zatyczkę kolbki wsuwa się długą szeroką rurkę szklaną w miejsce chłodnicy i ciecz inwertuje się przez 2 godziny na wrzącej łaźni wodnej. Poczem ciecz z obojętnia się ługiem sodowym, uzupełnia do 250 cc., przy piwach bogatszych w wyciąg do 300 cc. i w tworzonej dekstrozę oznacza się w 25 cc. tej cieczy za pomocą roztworu Fehling'a w sposób

wskazany na str. [illegible]. Znaleziona ilość dekstrozy pomnożona przez 20 wz. 24 i podzielona przez c.g. piwa podaje ilość dekstrozy w 100 g. piwa utworzonej przez inwertowanie. Ona nie powstała jednak z samej dekstryny zawartej w piwie, lecz także z obecnej jeszcze maltozy, dla tego przy obrachowywaniu jej odjąć potrzeba od całej ilości dekstrozy tę ilość dekstrozy, która powstała z znalezionej ilości maltozy. Reszta jaka pozostaje, pomnożona przez 9/10 podaje w odsetkach ciężarowych ilość dekstryny zawartej w piwie (por. str. [illegible] Nr. 3.).

W bardzo wielu przypadkach wystawera (wynaleść) stosunek cukru do nie-cukru (C:NC) zawartych w pierwotnej brzeczce, aby wyrobić sobie obraz składu wyciągu i dobroci słodu do wyrobu użytego. W tym celu znalezione odsetki ciężarowe maltozy należy odciągnąć od odsetek ciężarowych wyciągu zawartego w piwie, przez co otrzymuje się ilość nie-cukrów zawartych w pierwotnej brzeczce. Ilość ta odjęta od ilości wyciągu brzeczki pierwotnej, podaje pierwotną ilość cukru (maltozy) i w ten sposób ustawia się stosunek C:NC = 1:X. Stosunek ten przy dobrze wysuszonym słodzie powinien wynosić pomiędzy (jak) 1:0·46 — 1:0·54.

5. Oznaczenie alkoholu.

20 cc. piwa podgrzewuje się (na łaźni wodnej) w kolbie nie szkła polarowego, potem dodaje się 20 cc. kwasu siarkowego przepisanego przy oznaczaniu alkoholu metodą Dijeldahl'a, jedną kroplę oleju metalicznej i postępuje dalej w sposób na str. [illegible] opisany.

Ilość alkoholu zawartego w wyciągu piwa przenosi zazwyczaj 1%, rzadziej zaś spada poniżej 1% (w odsetkach wyciągu); jeżeli zaś wynosi poniżej 0·65%, to przy-

puszczać można, że stół zastąpionym został innemi ciałami; ponieważ tak mała ilość N w wyciągu byłaby czemś nadzwyczajnem w tym wypadku, dlatego piwo warzonem było z zachowaniem wszelkich prawideł.

6. Oznaczenie kwasu.

C-a-ł-a i-l-o-ś-ć k-w-a-s-u. 50 cc. piwa ogrzewa się w kubku szklannym albo lepiej na parowniczy porcelanowej w celu wypędzenia kwasu węglowego. Potem miareczkuje się 1/10 norm. Ługiem potasowym, aż do oddziaływania obojętnego, co rozpoznaje się przez puszczanie kropel cieczy na niebieski i czerwony papier lakmusowy. Ilość znalezionych cc. pomnożona przez 2 a potem przez 0·009 podaje ilość kwasu mlekowego w gorzkach; ilość kwasu można także podać wprost w cc. normalnego Ługu.

K-w-a-s o-c-t-o-w-y według metody Landmann'a przekrapla się przy oddaniu do cieczy małej ilości kwasu garbnikowego przez prowadzenie pary wodnej; w przekropie otrzymanym oznacza się go albo jakościowo albo przez wymiareczkowanie 1/10 norm. Ługiem przy użyciu 1 cc. 1/10 Ługu = 0·006 kwasu octowego. Jakościowe wykrycie polega na podparowaniu przekropu z małą ilością Ługu sodowego, zmieszaniu z równą częścią kwas. kwasu siarkowego i wyskrobu, przyczem występuje charakterystyczna woń estry kwasu octowego.

Cała ilość kwasu ~~zawartego~~ zawartego w 100 g piwa nie powinna przechodzić 30 cc. 1/10 norm. Ługu, jeżeli zaś piwo zawiera tylko sam kwas mlekowy a nie zawiera wcale kwasu octowego, to ~~należy~~ uwzględnić ~~należy~~ można ~~aby zawierało~~ większą ilość kwasu, że zawiera. Dobre piwo powinno

zawierać zaledwie 0·01% kwasu octowego. Piwa, których ilość kwasu leży poniżej 1% cc. 1/10 norm. Tugu na 100 g. są podejrzane, że były sztucznie rozcieńczonemi (P. oznaczenie popiołu.)

7. Oznaczenie glycerynę.

50 cc. piwa podparowuje się z 3 g. Mleku wapniowego do zawiesistości ulepku, dodaje 10 g. grubo sproszkowanego marmuru albo piasku morskiego i wysusza, przyczem uważać należy, aby pozostałość nie była zupełnie sucha tj. aby przy ucieraniu nie wydawała odgłosu. Poczem pozostałość oddziela się dokładnie do parowniczy i wygotowuje z 100–150 cc. mocnego (96%) wyskoku. Wyciąg wyskokowy przesącza się, podparowuje z wn. wyskok odkrapla i pozostałość rozpuszcza się ponownie w 10 cc. bezw. wyskoku.

Do tego roztworu dolewa się w trzech odstępach 15 cc (5 cc) eteru, na każdem dolaniem silnie kłóci i pozostawia przez pewien czas w spokoju, aby się ciecze rozdzieliły. Ciecz górną, wyskokowo eterowy roztwór glycerynę zlewa się, pozostałość kłóci się jeszcze z 5 cc. bezw. wyskoku i z 7·5 cc. eteru dodanego w 2 odstępach, przez co odciąga się jeszcze resztę glycerynę jaka pozostać jeszcze mogła w dolnej cieczy. Roztwór wyskokowo eterowy podparowuje się w odważonym kubku do zawiesistości gęstego ulepku, potem wysusza się jeszcze przez godzinę w suszarni wodnej, odważa i otrzymaną glycerynę bada, czy nie zawiera cukru. Lepiej jest jednak roztwór wyskokowo eterowy podparowywać w powyższy sposób na parowniczy platynowej i otrzymaną glycerynę zbadać na ilość zawartego w niej popiołu, którego ilość odejmuje się

potem od ilości odważonej glycerymy.

0·25 % przyjmuje się jako najwyższą granicę dla glycerymy zawartej w piwie.

8. Oznaczenie popiołu.

Wielu oznaczenia popiołu podparowuje się 50 cc. piwa na odważonej parowniczy platynowej i ostrożnie spopiela nad bardzo słabym płomieniem. Piwo powinno wydawać co najwyżej 0·3 % popiołu. Jeżeli zaś jest więcej popiołu a mniej kwasu to popiół rozebrać potrzeba, czy nie składa się po większej części z węglanu sodowego, który pochodziłby z dwuwęglanu sodowego użytego do rozbijania skwaśniałego piwa.

W celu oznaczenia k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o podparowuje się 50-100 cc. piwa z kilkoma kroplami wodnika barowego (około 0·2 – 0·3 g. Ba O) i spopiela; popiół rozpuszcza w kwasie azotowym i bada roztwór albo według metody ~~uranowej~~ uranowej (str. ~~[illegible]~~), albo molybdenowej (str. ~~[illegible]~~), albo też strąca kwas fosforowy wprost mieszanką magnezyową (str. ~~[illegible]~~) w roztworze zakwaszonym cytrynianem amonowym. Ilość kwasu fosforowego wynosi zazwyczaj od 0·06 – 0·10 %.

K-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y oznacza się przez podparowanie nowej ilości piwa np. 100 cc. z wodą i z saletrą i przez spopielenie. Popiół rozpuszcza się w kwasie azotowym, do otrzymanego roztworu dodaje się chlorku amonowego (przez co roztwór nawieraé będzie wolny HCl) i potem chlorku barowego.

W celu oznaczenia c-h-l-o-r-u podparowuje się piwo z małą ilością sody i spopiela. Popiół rozpuszcza się w kwasie azotowym a utworzony chlorek

sodowy strąca się azotanem srebrowym, utworzony zaś osad zbiera i waży w sposób wiadomy. Albo można też rozczyn popiołu dokładnie zobojętnić ~~można~~ ługiem sodowym i wymiareczkować 1/10 norm. rozczynem srebrowym dodając chromianu potasowego jako ukaziciela.

Ilości kwasu fosforowego, kwasu siarkowego i chloru zawartego w piwie jest nadzwyczaj niestałe, tak, że według nich nie można się kierować przy ocenianiu piwa. Jeżeli piwo zawiera znacznie mniejszą ilość kwasu fosforowego (według Kellner'a najmniej 0·5 g. P_2O_5 w litrze), to ~~daje~~ należy poszukiwać w niem ~~poniekąd wskazówkę do poszukiwania~~ innych przymieszek.

9. Wykrycie kwasu siarkawego wz. kwaśnego siarczynu wapniowego.

200 cc. piwa z małą ilością kwasu fosforowego przekrapla się w strumieniu kwasu węglowego do odbieralnika zawierającego rozczyn jodowy. Skoro 1/3 część przejdzie do odbieralnika, przekrop zakwasza się HCl i kwas siarkowy utworzony przez utlenienie ~~jodem~~ kwasu siarkawego (za pomocą jodu) po ogrzaniu strąca chlorkiem barowym i odważa jako siarkan barowy. Czyste piwo powinno dawać przekrop zawierający nie więcej nad 10 mgm. siarkanu barowego.

10. Oznaczenie kwasu węglowego.

CO_2 oznaczyć można w pojedyńczy sposób, jeżeli przez pewną odważoną ilość piwa przeprowadzać się będzie strumień powietrza niezawierającego CO_2 i przepuszczać kwas węglowy przez wodę barową, z której wydzielać się będzie

węglan barowy. Można go wprost odważyć albo też dopiero po przeprowadzeniu go kwasem siarkowym na siarkan barowy.

Chcąc ilość CO_2 dokładnie oznaczyć, potrzeba próbkę wziąść wprost z beczki. W tym celu półlitrową kolbkę zatyka się kauczukową zatyczką o dwóch otworach, w jeden z nich wsuwa się aż do samego dna rurkę szklanną u dołu zakrzywioną, w drugi zaś krótszą rurkę u góry zagiętą, na końce rurek zakłada się po kawałku rurki kauczukowej, powietrze z kolbki wypompowuje, rurki kauczukowe zamyka ściskaczami i kolbkę dokładnie odważa. Poczem rurkę kauczukową prowadzącą do dłuższej rurki szklannej łączy się w odpowiedni sposób z pipą, pipę wbija w beczkę, pipę i zaciskacz otwiera i po chwili zamyka, gdy do kolbki przejdzie około 300 cc. piwa.

Kolbkę waży się ponownie wraz z piwem, kwas węglowy wydala przez ogrzewanie i zbiera w przyrządzie potasowym Liebig'a albo Geissler'a. W tym celu zestawia się znów następujący przyrząd:

Kolbkę ustawia się na trójnogu, nad którym się ją też później ogrzewa. Wąż dłuższej rurki (bez otwierania ściskacza łączy się z wysokiem naczyniem szklannem napełnionem wapnem sodowem, które przytrzymywać będzie CO_2 przy przeprowadzeniu powietrza przez cały przyrząd. Na wąż krótszej rurki zakłada się jeszcze jeden ściskacz i łączy ją z chłodnicą prostopadle umieszczoną. Chłodnicę łączy się z rurką z chlorkiem wapniowym, z jednym przyrządem Liebig'a albo Geissler'a napełnionym kwasem siarkowym i z drugim napełnionym

ługiem potasowym, potem z rurką wydętą w kulę i napełnioną kawałkami wodnika potasowego, i nakoniec znowu z rurką zawierającą chlorek wapniowy.

Przyrząd potasowy i rurkę napełnioną kawałkami wodnika potasowego odważa się dokładnie przed rozpoczęciem oznaczenia.

Jeżeli z tych części składający się przyrząd jest szczelnie zestawiony, to z dwóch ściskadeł umieszczonych pomiędzy chłodnicą a kolbką otwiera się to, które się znajduje bliżej chłodnicy a potem następne (drugie i to) bardzo powoli i ostrożnie; w ten sposób przepuszcza się powoli kwas węglowy (wywierający ciśnienie na ściany kolbki) do przyrządów, które go mają pochłaniać. Po powolnem przeprowadzeniu dobrowolnie wywięzującego się kwasu, ogrzewa się kolbę aż do zagotowania się cieczy, w celu wydalenia z niej CO_2 w niej rozpuszczonego. Ostatecznie łączy się ostatnią rurkę zawierającą chlorek wapniowy z aspiratorem i przeprowadza powietrze przez cały przyrząd po otwarciu ściskacza znajdującego się pomiędzy kolbką a rurą z wapnem sodowem. Poczem odważa się przyrząd potasowy i rurkę z kawałkami ługu potasowego. Przyrost na wadze podaje ilość CO_2 zawartą w pewnej odważonej ilości piwa, według czego łatwo obrachować można ilość % ciężarowych.

Jeżeli piwo przysłane znajduje się w flaszkach dobrze zatkanych, to do schwycenia CO_2 pod pewnem ciśnieniem znajdującego się użyć można korkociąga, przez którego wnętrze przechodzi rurka i zakończonego od strony zewnętrznej kra-

nikiem i rurką, na którą nasuwa się wąż kauczukowy połączony już z stojącą chłodnicą. Poczem kranik powoli się otwiera, kwas węglowy powoli uchodzi z flaszki, którą przy końcu wstawia się do łaźni wodnej i ogrzewa dla wypędzenia całej ilości CO_2. Wreszcie zmienia się korek na zatyczkę kauczukową zaopatrzoną w rurki w opisany powyżej sposób i przeprowadza powietrze przez cały przyrząd.

Oznaczenie kwasu dla tego ma wielką wartość, ponieważ CO_2 ma bardzo wielki wpływ na smak piwa; piwo niezawierające CO_2 nie smakuje i nie odświeża nawet wtenczas, ~~kiedy~~ gdy zimne jest. Prócz tego CO_2 posiada silne własności ~~zachowujące~~ konserwujące, które ochraniają piwo przed zepsuciem się i spleśnieniem, ponieważ CO_2 przeszkadza a nawet może i zabija bakterye.

11. Oznaczenie mocy barwy

Por. przy słodzie str. ~~520~~ Nro 6.

12. Oznaczenie włoskowatości czyli dojrzałości

przeprowadza się za pomocą wiskozymetra (str. ~~404~~).

13. Wykrycie sacharyny.

Jest w użyciu wiele różnych metod służących do wykrycia sacharyny w piwie. 100 cc. piwa zobojętnia się (metoda Bruylants'a), podparuwuje do zawiesistości ulopku, ulopek wytrawia się mocnym wyskokiem, z rozczynu wyskokowego wyskok wydala, pozostałość ługuje wodą, rozczyn wodny zakwaszony kwasem fosforowym kłóci z eterem. Poczem bada się smak pozostałości; ~~potem~~ następnie stapia ją w parownicy srebrnej

z KOH dla przeprowadzenia ~~jej~~ sacharyny (w kwas salicylowy, który potem wykrywa się według str. ~~341~~, albo według sposobu podanego poniżej pod № 15. W razie obecności kwasu salicylowego Brüylants strąca sacharynę jako sacharynian rtęci.

Według Schmidt'a 100 cc. silnie zakwaszonego piwa (lub wina) wytrząsa się 3 razy, za każdym razem z 50 cc. mieszaniny równych ilości eteru etylowego i naftowego. Do oddzielonego, jasnego, w razie potrzeby przesączonego roztworu eterowego dodaje się małą ilość tłuszczu sodowego, podparowuje się go i kopi przez pół godziny w tyglu srebrnym z 0·5–1·0 g suchego Na OH (nie KOH). Skop przesyca się potem kwasem siarkowym, kwas salicylowy odciąga się na pompie eterem, eter podparowuje, na pozostałość nalewa się wody i barwa ją na ~~ilość~~ (zawartość) kwasu salicylowego w wiadomy sposób chlorkiem żelazowym. W każdym razie potrzeba pierwej zbadać, czy piwo nie zawiera samego przez się kwasu salicylowego.

W wypadkach, gdzie kwas salicylowy wykryto juź w piwie, metodę Schmidt'a potwierdzić potrzeba z metodą następującą.

Allen = Reischauer i Herrfeld strącają chlorkiem baryowym kwas siarkowy utworzony przez stopienie pozostałości wyciągu eterowego z KOH albo sodą i saletrą z sulfonowej grupy sacharyny.

Börnstein zagotowuje przez chwilę w rurce odczynnikowej pozostałość wyciągu eterowego z 1 cgm resorcyny i z 2–3 kroplami zagęsz. kwasu siarkowego, potem rozcieńcza i dodaje tłuszczu aż do oddziaływania alkalicznego. W razie obecności

1-2 mgm. sacharyny rozczyn z chwilą oddziaływania alkalicznego przybiera w świetle odbitem zabarwienie zielone. Powstaje ono skutkiem utworzenia się pewnego ciała podobnego do fluoresceiny, i występuje silniej przy większych ilościach, przyczem rozczyn okazuje się różowawym w świetle przepuszczonem. Jednak ilość resorcyny użytej do tej próby nie powinna o wiele przenosić 1 gm., ponieważ większe ilości jej ogrzewane z kwasem siarkowym, wywołują również tę samą reakcyę. Prócz tego dobroć tej metody jest poddaną w wątpliwość jeszcze przez doświadczenia Hans'a, na podstawie których podobne zjawiska ~~objawiają~~ występują przy kwasie winowym, jabłkowym, cytrynowym i bursztynowym. Do dziś przeprowadzone doświadczenia stwierdziły, że metoda Schmitt'a jest najlepszą.

14. Wykrycie ciał gorzkich i alkaloidów

Dietsch podał krótką próbę, której się do dziś używa jako próby przedwstępnej: do 50 cc. piwa dolewa się tak długo octu ołowiowego, dopóki osad powstaje; po odstaniu się osadu bada się smak cieczy. Ciecz nie powinna być gorzką, jeżeli sam tylko chmiel był użytym (goryczka chmielu strąca się octem ołowiowym), jeżeli zaś mimo to jest jeszcze gorzką, to przy fabrykacyi używano jeszcze i innych goryczek.

Kwas pikrynowy wykrywa się w następujący sposób (według Vitali'ego): 10 cc. piwa kłóci się z 5 cc alkoholu amylowego, podparuwuje go a pozostałość bada się na ciepło sinkiem potasowym albo siarczkiem amonowym. Barwa czerwona dowodzi obecności kwasu pikrynowego.

Według Dragendorff'a postępuje się według następującego sposobu:

½ l. piwa podparowuje się do połowy na łaźni wodnej i potem dodaje tak dużo zasadowego octanu ołowiowego, dopóki osad powstaje. Ciecz się przesącza (nie wymywając osadu), kwasem siarkowym oddala się w nadmiarze będącej ołów, cieczą amoniakiem obojętnia i podparowuje do 250–300 cc. Pozostałość wyktóca się z mocnym wyskokiem, odstawia na 24 godzin w chłodne miejsce i po tym czasie przesącza. Przesącz podparowuje się, wodnistą pozostałość wyktóca się kilka razy z benzyną (pp. w. 80° C.). Benzynę podparowuje się przy najniższej ciepłocie, a pozostały zaś osad może zawierać brucynę, kolchicynę, strychninę, kolocyntynę i lupulinę. Osad rozdziela się na 3 części i do jednej dodaje kwasu azotowego (c. g. 1·33–1·40, przy czem silne czerwone zabarwienie wykazuje brucynę, kolchicynę zaś rozpoznać można po fioletowem zabarwieniu (lupulina daje podobne zabarwienie). Do drugiej części dodaje się trzeci. kwasu siarkowego, przyczem kolocyntyna powoduje zabarwienie czerwone; do trzeciej części dodaje się trzeci. kwasu siarkowego i kryształek dwuchromianu potasowego, przyczem strychnina zdradza swą obecność silnem wystąpieniem barwy fioletowo purpurowej. Pozostała wodnista ciecz ~~wytrząsa~~ kłóci się po wyparowaniu benzyny z alkoholem amylowym. Alkohol amylowy po wyktóceniu nie powinien mieć gorzkiego smaku i przybierać jakiejkolwiek barwy. Jeżeli zaś po wyparowaniu na szkiełku zegarkowem pozostawia biały krystaliczny osad, to przypuszczać można obecność pikrotoksyny; pozostała żółta smarowata masa dowodzi obecności aloesu.

Powyższa ciecz pozostała po alkoholu amylowym wykłóca się jeszcze eterem, który rozpuściłby z niej absyntynę, dającą się rozpoznać po wyparowaniu eteru po barwie brunatnej przechodzącej z czerwonej w fioletowo niebieską na dodaniem kwas. kwasu siarkowego. Pozostała ciecz wodnista może jeszcze zawierać kwassinę, menyantynę i gentipikrynę, co rozpoznać można po gorzkim smaku cieczy. Jeżeli więc są powody do przypuszczenia obecności tych ciał, to najlepiej jest zrobić w takich razach porównawcze próby z czystem piwem.

15. Wykrycie kwasu salicylowego.

W celu wykrycia kwasu salicylowego wykłóca się dwa razy 200 cc piwa albo wina z chloroformem, chloroform podparowuje, pozostałą resztę rozpuszcza w wodzie i zwilża słabym roztworem chlorku żelazowego. Albo też piwo lub wino wykłócenie można z alkoholem amylowym, zlać do próbówki zbierającej się na powierzchni alkohol amylowy i dodać kilka kropel słabego roztworu chlorku żelazowego. W razie obecności kwasu salicylowego powstaje ciemno fioletowe zabarwienie.

Aby nie odróżnić składników piwa utrudniających wystąpienie tego oddziaływania, dodaje się do piwa roztworu kleju skórnego w celu wydzielenia kwasu garbnikowego, potem całą ciecz podparowuje do zawiesistości miodu, pozostałość wytrawia się eterem, roztwór eterowy podparowuje, oraz pozostałość rozpuszcza w parę kroplach wody i miesza potem z słabym roztworem chlorku żelazowego.

16. Zmętnienie w piwie powstające.

Można podzielić na dwa działy: na nieupostaciowane wydzieliny (żywica białko i skrobia albo dekstryna) i na zmętnienia spowodowane przez organizmy jak drożdże, bakterye.

Z-m-ę-t-n-i-e-n-i-a ż-y-w-i-c-o-w-a-t-e, stosunkowo rzadko się trafiające, można pod mikroskopem po tem rozpoznać, że w preparacie znachodzą się małe, żółto lub ciemno brunatne kuleczki albo tak ubarwione samo łatwo rozpadające się masy, zbite w większe lub mniejsze grudki. Pomiędzy niemi leżą większe, okrągławe jasno brunatne krople albo ziarneczka na ciemnym, ostrym brzegu silnie światło załamujące, i wtenczas bardzo podobne do starych dzikich drożdży lub do przegubika (Torula), gdy kilka z nich połączone są z sobą na kształt pączkujących komórek. Aby wszelkie złudzenie usunąć i odróżnić drożdże lub bakterye otoczone nawet wydzielinami żywicznemi, wpuszcza się na szkiełko przedmiotowe 1 kroplę 10% ługu potasowego.

Z-m-ę-t-n-i-e-n-i-a b-i-a-ł-k-o-w-a-t-e zwane także glutenowemi albo klejowemi. Są to kłaczkowate wydzieliny, osadzające się na dnie po dłuższem staniu. Pod mikroskopem przedstawiają się one jako skórkowate, żółto zabarwione masy, oddziałujące podobnie jak białko. Rozczyn jodojodku potasowego barwi je zatem na żółto, zgęsz. kwas siarkowy i rozczyn cukru początkowo na czerwono, potem na fioletowo, odczynnik Milton'a (rtęć rozpuszczona w równej ilości na wagę kwasu azotowego (c. g. 1·41) na czerwono podczas ogrzania na 60–100° C.

Z-m-ę-t-n-i-e-n-i-e s-k-r-o-b-i-o-w-e. Na drodze chemicznej wykrywa się je przez dodanie jodojodku potasowego, przyczem występuje barwa ciemno fioletowa.

Z-m-ę-t-n-i-e-n-i-e k-l-e-j-o-w-e albo d-e-k-s-t-r-y-n-o-w-e można równie chemicznie wykryć jeżeli się 5-10 cc. piwa wykłóci z pięciokrotną objętością wyskoku. Dekstryny wydzielają się przytem jako kłaczki; skoro osiędą na dnie, odlewa się ciecz nad niemi stojącą, rozpuszcza się je w wodzie i dodaje roztworu jodojodku potasowego. W razie obecności erytrodekstryny powstaje mniej lub więcej czerwonawe zabarwienie a klajster skrobiowaty, ~~klajster skrobiowy~~ ścinający się również przy podobnem badaniu, barwi się fioletowo lub czerwonawo fioletowo.

Prawie wszystkim mentom towarzyszą drożdże i to tz. d-z-i-k-i-e d-r-o-ż-d-ż-e i b-a-k-t-e-r-y-e. Natrafić można jednak i na takie zmętnienia, których przyczyną są ~~są~~ ~~spowodowane przez~~ same tylko drożdże i bakterye. Osady zebrane w stożkowatych naczyniach rozpoznać można albo pod mikroskopem w niezabarwionym lub zabarwionym stanie, albo też przez ~~zaprowadzenie~~ zrobienie z nich hodowli na płytach. W pierwszym wypadku sześcianki (sarciny), ziarniki (koki) i bakterye łatwo odróżnić można po ich kształtach ~~od~~ wyróżniających się tak bardzo od ~~charakterystycznych~~ kształtów drożdży a rozmaite rodzaje drożdży rozgatunkować można na „prawdziwe" po jajowatej okrągławej postaci albo na „dzikie" po wydłużonej lub do cytryny zbliżonej postaci. Przy założeniu hodowli płytkowej pojedyńcze kolonie powstałe po kilku dniach należy zbadać pod mikroskopem, czy składają się z bakteryj (ziarników albo laseczników) albo z drożdży a

drożdże znów rozpoznać czy są prawdziwe czy też tylko dzikie. Dokładniejsze badanie postaci drożdży opisane jest powyżej przy drożdżach.

Męty powstające w piwie w skutek wadliwego przebiegu pracy albo w skutek nieczystości lub używania złych materyałów. Zmętnienie powstające skutkiem skrobi, bakteryj i drożdży wpływają bardzo na trwałość piwa i wykazują zarazem niezwykłe właściwości piwa. Jeżeli zmętnienie pochodzi od bakteryj i dzikich drożdży, to piwo na pewno nie ma należytego smaku i wadliwy skład chemiczny: takie więc piwo należy uznać za złe. Zmętnienia skrobiowe ~~zrobione~~ występują przy niedokończonej fermentacyi. Słód źle przecukrowany, dostarczający brzeczki o małej ilości maltozy wydaje mało przefermentowane, obfitujące w dekstrynę piwo, które się łatwo mąci i ~~bardzo~~ jeszcze łatwiej psuje. Od użycia powinny być zatem wykluczonemi takie piwa, które mają niższy stopień przefermentowania od 48% i w mętach zawierają drożdże.

17. Zasadnicze punkta przy ocenianiu piwa.

są: stosunek wyskoku do wyciągu str. ~~541~~, stosunek azotu do wyciągu str. ~~541~~, ilość kwasu str. ~~542~~, glyceryny str. ~~543~~, stosunek kwasu do popiołu str. ~~543~~ i ilość kwasu fosforowego (jak powyżej).

Wino i ciała w surowym stanie do jego wyrobu służące.

I. Winogrona, owoce, jagody.

Bardzo rzadko zdarza się bardzo winogrona wz. owoce i jagody w naturalnym stanie; do barwienia używa się zazwyczaj wyprasowanego soku tj. moszczu.

Jeżeli jednak zachodzi potrzeba zbarwienia ich (owoców) w naturalnym stanie to postępuje się w następujący sposób:

1. z w-i-n-o-g-r-o-n-a-m-i (i j-a-g-o-d-a-m-i).

Grona obrywa się pojedyńczo albo całem jagody obrywa się ostrożnie i wrzuca do poniżej stojącego naczynia, aby (najmniejszej nawet ilości) soku nie stracić. Później obrywa się osobno szypułki i jagody.

Jagody rozgniata się najpierwej bardzo lekko, sok cedzi przez flanelę, pozostałą masę silnie w niej wyprasowuje, wytłoczyny składające się z kiści i skórek oddziela się starannie od flaneli i wagi; ilość soku zawartego w gronach obrachowuje się z różnicy pomiędzy ciężarem jagód a wytłoczyn.

Sok i wytłoczyny bada się każde z osobna i ze składu ich jak również ze stosunku składników obu tych części obrachowuje się dzielkowy skład pierwotnych jagód.

Wielu oznaczenia wody przesuszka się wytłoczyny według str. ~~[illegible]~~; przy soku

rachowuje się te same ostrożności co i przy mleku wz. soku burakowym str. ~~[illegible]~~ i ~~[illegible]~~. Cukier i kwas w soku oznacza się jak w moszczu, inne składniki zaś według wskazówek podanych przy rozbiorze paszy str. ~~[illegible]~~ – ~~[illegible]~~.

2. z owocami (jabłkami i gruszkami).

Oddziela się je od ogonków, waży, najcieniej z skórki obiera, przecina na części, wybiera ziarnka i ośródek, waży jeszcze raz wszystkie te trzy części; ilość mięsa owocowego obrachowuje się z różnicy. Jeżeli potrzeba zbadać odpadki (skórkę, ziarnka itp.), to przesusza się je według str. ~~[illegible]~~, miele i rozbiera w stanie zmiełtym.

Mięso owocowe uciera się zaś na tarle (jakiej używa się do tarcia) ziemniaków, i papkę rozbiera się wprost jak papkę burakową: str. ~~[illegible]~~. Cukier i kwas należy oznaczyć natychmiast, ponieważ papka owocowa podobnie jak i soki owocowe rozkładają się szybko pod wpływem powietrza.

Zazwyczaj rozchodzi się jedynie o oznaczenie ilości soku owocowego i jego składu. W tym celu odważa się pewną ilość jabłek lub gruszek, rozciera je na tarle, papkę przenosi na flanelę, dokładnie wyprasowuje, waży wytłoczyny i ilość soku obrachowuje z różnicy. Sok i wytłoczyny rozbiera się w sposób poniżej podany.

II. Moszcz.

W m-o-s-z-c-z-u (winnym i owocowym) oznacza się zazwyczaj tylko c-u-k-i-e-r i k-w-a-s.

1. Oznaczenie cukru.

a) W-a-d-a-g c-i-ę-ż-k-a-r-u g-a-ł-u-n-k-o-w-e-g-o. Ilość cukru praktycznie oznacza się przy pomocy t.zw. w-a-g m-o-s-z-c-z-k-o-w-y-c-h. Najwięcej rozpowszechniona jest waga Occhsle'go, której skala wskazuje od 57–130°; podaje właściwie c.g. moszczu, przyczem opuszcza się oba pierwsze miejsca a mianowicie miejsce liczb całych i miejsce dziesiętnych (1·0). Moszcz o 95° (stopniach) Oechsle'go oznacza c.g. = 1·095.

" " 115° " " "

" " " = 1·15 itp.

Aby według tych stopni poznać ilość % cukru, posługiwać się potrzeba odpowiedniemi tabelkami. Gall zestawił odpowiednie tabelki, w których podaje % cukru odpowiadające stopniom Occhsle'go, te jednak odnoszą się tylko do c-z-y-s-t-e-g-o roztworu cukru, a nie do moszczu, bo moszcz zawiera przecież prócz cukru jeszcze i inne ciała. Odsetki cukrowe obrachowane przez Gall'a są zatem za wysokie.

Do tego powodem, że Babo obmyślał klosterneuburgską wagę moszczową tj. sacharometr, którego podziałka podaje wprost odsetki cukrowe w przybliżeniu. Ponieważ na 17% cukru w moszczu przypada około 3% innych składników, Babo obrachował więc przy swej wadze że 3% w ten sposób, że na podziałce sacharometru do mierzenia czystych roztworów cukrowych umieścił 17% = 20% i przestrzeń 20° podzielił na 17 części czyli stopni.

Sacharometr Balling'a podaje ilość w-y-c-i-ą-g-u zawartą w cieczach; aby więc z niej wynaleźć ilość cukru potrzeba zrobić poprawkę dla ilości innych ciał wyciągowych.

Waga moszczowa Wagner'a, w wielu miejscach (XX) używana, ma sobie właściwą skalę odpowiadającą stopniom areometru Beaumé'go.

Tablica V^ca XVII zawiera porównawcze zestawienie wartości podanych przez te cztery do dziś używane wagi moszczowe.

Przy używaniu wag moszczowych potrzeba na to zwracać uwagę, aby moszcz był zupełnie czysty tj. aby w nim było zawieszonych obcych części, jak mięsa z jagód, resztek ze skórki, szypułek itp. i aby był świeżym tj. nie w stanie fermentacyi, dalej aby nie zawierał już w sobie kwasu węglowego, który z resztą wypędzić można przez mierne ogrzanie i wstrząsanie. Moszcz powinien też mieć normalną ciepłotę tj. 17·5% C. albo 14° R. Jeżeli zachodzi trudność w doprowadzeniu moszczu do ciepłoty normalnej, to przy wadze Oechsle'go dla każdych 4° R. powyżej 14° R dodać należy 1 stopień i na odwrót dla każdych 4° R. poniżej 14° R. odjąć należy jeden stopień Oechsle'go. Przy wadze klosterneuburgskiej dla każdych dwóch stopni powyżej lub poniżej 14° R. dodać wz. odjąć należy 1/10 %.

C. W. Schmidt = Ackert o byle zmienił wagę moszczową Oechsle'go, że na jednej stronie wagi znajdują się stopnie Oechsle'go, na drugiej stronie odsetki cukrowe. Ciepłomierze znajdujący się wewnątrz rurki areometru poka-

zuje z prawej strony ciepłotę cieczy, po lewej (stronie ~~umieszczoną ma~~ zaś) (znajduje się) tabelkę z poprawkami. Normalna ciepłota przypada na punkt 0 tabelki korekcyjnej. Jeżeli ciepłota moszczu różni się od ciepłoty normalnej, to dla każdego stopnia poniżej lub powyżej punktu 0 tej tabelki dodać lub odjąć należy 1/10 % na odsetkowej podziałce cukrowej i przypatrzeć się wiele stopni Oechsle'go odpowiada (ilości cukru wynalezionej) przez rachunek).

b) Z-a p-o-m-o-c-ą w-a-g-i. Cukru w moszczu na podstawie ciężaru gatunkowego nie można oznaczyć dokładnie, lecz tylko w przybliżeniu; dokładnie oznaczyć go (tylko) można za pomocą wagi. W tym celu moszcz rozcieńcza się o tyle, aby nie zawierał więcej nad 1% cukru gronowego, zatem jeżeli moszcz zawiera 15–20% wyciągu, to 5 gm. moszczu rozcieńcza się do 100 cc. albo 50 gm. do 1000 cc. itp. i w rozcieńczonej cieczy oznacza się cukier gronowy dokładnie według str. ~~229~~ wz. ~~230~~.

2. Oznaczenie kwasu.

10 cc. moszczu rozcieńcza się w szalce porcelanowej 50 cc. wody, dodaje nastoju lakmusowego i miareczkuje 1/10 norm. ługiem potasowym aż do wystąpienia barwy fioletowej. Jeżeli moszcz jest zabarwionym, tak że nie można dokładnie rozpoznać przemiany barw, to postępuje się w inny sposób i przed końcem zobojętnienia puszcza się kroplę miareczkowanej cieczy na obojętny lub bardzo czuły papier lakmusowy niebieski, i to za każdem dodaniem 0·2 cc. ługu, dopóki (dodana) kropla już więcej tworzyć nie będzie czerwonego pierścienia.

1 cc. 1/10 norm. ługu = 0·0075 gm. kwasu winowego. Niedojrzałe winogro

na zawierają wolny kwas winowy i w miejsce kwasu winowego mniejszą lub większą ilość kwasu jabłkowego.

Przy obrachowywaniu (w moszczu owocowym) ilości znalezionej kwasu ~~przy moszczu owocowym~~ na kwas jabłkowy pamiętać potrzeba, że 1 cc. 1/10 normalnego ługu = 0·0067 gm. kwasu jabłkowego.

P-o-z-o-s-t-a-ł-e c-z-ę-ś-c-i s-k-ł-a-d-o-w-e oznacza się w sposób wiadomy np. w-o-d-ę i p-o-p-i-ó-ł jak przy sokach cukrowych str. ~~[illegible]~~, a-z-o-t jak przy brzeczce str. ~~[illegible]~~.

Wino.

Przy badaniu wina używane są obecnie w Niemczech metody (opracowane) przez komisyę ces. urzędu zdrowia i te ~~są~~ poniżej podaję. Motywa (któremi się komisya kierowała) ~~[illegible]~~ znajdują się w broszurze „M. Barth, die Weinanalyse" 1884.

Na podstawie owej ~~[illegible]~~ uchwały, jakoteż według umowy bawarskich chemików w-s-z-y-s-t-k-i-e c-z-ę-ś-c-i s-k-ł-a-d-o-w-e ~~z~~-a-w-a-r-t-e w 100 cc. w-i-n-a p-o-d-a-(w-a-ć) ~~[illegible]~~ (n-a-l-e-ż-y) w g-r-a-m-a-c-h.

Dobrze jest zatem szczególniej przy w-i-n-a-c-h s-ł-o-d-k-i-c-h posiadających ~~cię~~ c.g. bardzo różny od c.g. wody, wyrażać (ilość równocześnie) (znalezioną) i w o-d-s-e-t-k-a-c-h c-i-ę-ż-a-r-o-w-y-c-h, ponieważ tylko w ten sposób porównywać można ~~pojedyńcze wina~~ pomiędzy sobą poszczególne wina.

1. Ciężar gatunkowy.

Do oznaczania ciężaru gatunkowego używać należy piknometru albo wagi Westphalskiej (liczby podane przez wagę należy zapomocą sprawdzić jednak jeszcze piknometrem). Ciepłota = 15° C. (por. str. ~~[illegible]~~).

2. Wyskok.

Ilość wyskoku oznacza się przez przekroplenie 50 – 100 cc. wina według metody podanej przy piwie, str. ~~[illegible]~~ wz. ~~[illegible]~~ i ilość jego podaje się w gramach dla 100 cc. wina.

3. Wyciąg.

Do oznaczenia wyciągu odmierza się przy 15° C. 50 cc. wina, podparuwuje na łaźni wodnej w parownicy platynowej (o średnicy 85 mm, o wysokości 20 mm, objętości 75 cc., ważącej około 20 gm.) ~~podparuwuje~~ i pozostałość suszy dalej w suszarni wodnej przez 2½ godziny. Wina zawierające większą ilość ~~więcej~~ cukru tj. takie, które zawierają więcej niż 0·5 gm. cukru w 100 cc., odmierza się po odpowiedniem rozcieńczeniu wodą ~~mniejszą ilość, rozcieńcza odpowiednio, tak~~ w tym celu, aby przy ważeniu nie otrzymać więcej nad 1·0 – 1·5° gm. wyciągu.

Ilość wyciągu można także w inny sposób oznaczyć a przynajmniej sprawdzić ilość otrzymaną przez ważenie. Do tego kontrolnego doświadczenia używa się cieczy pozostałej po odkropleniu wyskoku, którą w tym celu uzupełnia się ~~ją~~ wodą przy 15° C. do pierwotnej objętości i oznacza jej c. g. ~~[illegible]~~ W tablicy zaś Schultze – Ostermann'a N XIII a można wynaleść przybliżoną ilość wyciągu odpowiadającą ciężarowi gatunkowemu.

4. Glyceryna.

Metodę poleconą przez powyższą komisyę do oznaczania ilości glyceryny zmienił

Barth w następujący sposób:

100 cc. wina ~~w płaskiej parowniczce~~ (odmierzone do większej parowniczki) porcelanowej podparowuje się na łaźni wodnej do 10 cc., pozostałość miesza się z 3–5 gm. piasku kwarcowego i z 3–4 cc. 40% mleka wapiennego (10 gm wapna i 25 cc. wody) i wyparowuje prawie do suchości. Suchą masę zwilża się wyskokiem 95% i szpatułką od ścian parowniczki oddziela; tłuczkiem porcelanowym rozciera, dodaje 50 cc wyskoku i ~~zagotowuje~~ gotuje wśród ciągłego mieszania przez krótki czas na łaźni wodnej. Mleczną ciecz wlewa się do kolbki na 100 cc. a pozostały sproszkowany osad wygotowuje się w powyższy sposób jeszcze trzy ~~razy~~ razy (na każdym razem z 10–12 cc. wyskoku i ciecz zlewa razem do kolbki. Po ostudzeniu cieczy do 15° C. ~~[illegible]~~ nalewa się do kolbki wyskoku aż po znak, dokładnie miesza i ~~przesącza~~ przez fałdowany sączek mający w promieniu 75 mm przesącza do cylindra szklannego podziałką oznaczonego, o tyle, aby ~~[illegible]~~ otrzymać ~~[illegible]~~ 90 cc jasnego przesączu. ~~[illegible] gdy pozostała ilość napojonym jest sączek i osad~~. 90 cc. wyskokowego roztworu, odpowiadające równej ilości pierwotnego wina, podparowuje się na łaźni wodnej (lecz bez zagotowywania cieczy, pozostałość rozpuszcza się w 5 cc. bezw. wyskoku, wlewa do cylindra na 25 cc. podziałką opatrzonego a parowniczkę spłukuje ~~się~~ kilka razy małemi ilościami wyskoku, o tyle tylko aby cała ilość cieczy w cylindrze 10 cc wynosiła. Do tego roztworu dolewa się w trzech odstępach po 5 cc razem 15 cc. eteru, ciecz na każdem dolaniem eteru ~~miesza się dokładnie~~ kłóci starannie. ~~i odstawia na pewien czas, aby zupełnie wyjaśnił się~~ Poczem wyskokowo eterowy roztwór glyceryny odstawia się na pewien czas aż do zupełnego wyjaśnienia się. Następnie ciecz wlewa się ~~potem~~

do odpowiedniej flaszeczki (o średnicy 50 mm i o wysokości 40 mm., z zatyczką szklanną, a wyskok i eter podparuwuje przez ogrzewanie na nie zbyt gorącej łaźni wodnej. Jeżeli osad pozostały w cylindrze jest jeszcze gęsty, to wyługuwuje się go 4-6 cc. bezw. wyskok i potem w trzech odstępach 6 wz. 9 cc. eteru. Jeżeli rozczyn ten jest czysty, to go dolewa się do powyższej flaszeczki. W ostatniej zaś chwili rozczyn wyskokowo eterowy ogrzewa się na łaźni wodnej ~~w ostatniej chwili~~ bezpośrednio nad samą parą wodną tak długo, aż ciecz będzie gęstą, wreszcie suszy ~~się~~ jeszcze przez 1/2 godziny w suszarni parowej i nakoniec odważa.

Przy rozbiorze w-i-n ~~[illegible]~~ s-ł-o-d-k-i-c-h do oznaczania glyceryny używa się 50 cc. wina. Przyczem na 2 g. wyciągu dodaje się 3-4 cc. 40 % mleka wapiennego i około 3 g. piasku. Wina zaprawiane należy ogrzewać na łaźni wodnej w obszernej kolbce przez dłuższy czas, aby całą ilość cukru zamienić na cukrzan wapniowy. ~~i potem~~ Po oziębieniu ciecz wlewa się powoli do kolbki na 200 cc., w której znajduje się już 50 cc 96 % wyskoku. Osad pozostający w kolbce zmywa się taką ilością tygo samego wyskoku ~~[illegible]~~, aby cała ilość cieczy wynosiła 200 cc. Tak zmięszaną ciecz kłóci się dobrze, sączy przez fałdowany sączek i pewną krotną część przesączu podparuwuje się a pozostałość rozpuszcza w 10 cc. bezw. wyskoku, następnie dolewa 15 cc. eteru i wreszcie postępuje w sposób powyżej podany.

5. Wolny kwas. Cała ilość kwasu.

Do 20 cc. wina dodaje się małą ilość nastoju lakmusowego (przy winie czerwonem nie potrzeba dodawać) i miareczkuje 1/10 norm. ługiem sodowym (albo pota-

owym). Gdy się zbliża chwila chwila zupełnego zobojętnienia barwik lakmusowy albo barwik wina czerwonego niebieszczeją więcej i od tej chwili stan zobojętnienia bada się w ten sposób, że pręcikiem szklannym przenosi ~~wyjmuje~~ się kroplę cieczy ~~i puszcza ją~~ na czerwony papier lakmusowy. Jeżeli na miejscu puszczonej kropli powstaje niebieski pierścień, to dodana ilość ługu jest wystarczającą. ~~Dodana ilość~~ Ilość dodanych cc. 1/10 norm. ługu pomnożona przez 0·0075 podaje całą ilość składników kwasowych obrachowanych na kwas winowy.

(Składnikami wina Kwaśno oddziaływującemi) są winnik (kwaśny winian potasowy), wolny kwas winowy, kwas jabłkowy, kwas bursztynowy, kwas cytrynowy a także mała ilość kwasu octowego, dla uproszczenia jednak rachunku ~~jednak~~ obrachowuje się te kwasy ~~xx~~ jedynie ~~dnak~~ na kwas winowy.)

6. Lotne kwasy.

50 cc. wina ogrzewa się do wrzenia w kolbie połączonej za pomocą rurki z drugą kolbą ~~z której~~ zawierającą wrzącą wodę ~~cą do wywięzywania pary~~ i podczas gotowania się wina wprowadza się do niego parę wodną. Kwas octowy, najważniejszy z lotnych kwasów przekrapla się przytem powoli wraz z parami wodnemi a przekraplanie uważać można ~~nie~~ za ukończone, gdy ilość przekropu w odbieralniku dochodzi 200 cc. Podczas przekraplaniu uważać jednak należy, aby w kolbce nie pozostało mniej niż 1/3 – 1/4 pierwotnej objętości, bo mógłby nastąpić rozkład ciał zawartych w cieczy i ciała przyswędkowe zanieczyściłyby przekrop. ~~mógłby wystąpić przyswędkowe przetwory rozkładu~~

Przekrop miareczkuje się a znaleziona ilość cc. 1/10 norm. ługu pomnożona przez 0·006 podaje ilość kwasu lotnego obrachowanego na kwas octowy.

7. Wykrycie wolnego kwasu winowego.

20–30 cc. wina miesza się z 3 g j-a-k n-a-j-m-i-e-l-e-j s-p-r-o-s-z-k-o-w-a-n-e-g-o winnika, kilka razy kłóci (przyczem należy się wystrzegać podwyższenia się ciepłoty) i przesącza po upływie jednej godziny. Do czystego przesączu dodaje się 2–3 krople 20% obojętnego (lub lepiej zakwaszonego małą ilością kwasu octowego) roztworu octanu potasowego i pozostawia w tej samej ciepłocie ~~w powyżej~~ przez 12 godzin. Jeżeli w przeciągu tego czasu utworzyła się znaczniejsza ilość osadu (winnika), to wino zawiera wolny kwas winowy.

Ilościowe oznaczenie winnika
i wolnego kwasu winowego.

„Do dwóch naczyń szklannych opatrzonych zatyczkami wlewa się po 20 cc. wina i po 200 cc. mięszaniny eteru i wyskoku (w równych objętościach) i do jednej z tych mięszanin (b) dodaje się 2–3 krople 20% kwasem octowym zakwaszonego (aż do oddziaływania kwaśnego) roztworu octanu potasowego (odpw. około 0·2% kwasu winowego). Mięszaniny silnie się kłóci i pozostawia przez 16–18 godzin w ciepłocie niskiej (0–10°C.); utworzone osady ~~się~~ odsącza się i wymywa na sączku mięszaniną eteru ~~eterem~~ z wyskokiem. Wydzielanie się osadu można przyspieszyć przez dodanie do cieczy małej ilości piasku kwarcowego. (Roztwór octanu potasowego musi być obojętnym lub nawet słabo kwaśnym; dodatek zaś zanadto wielkiej ilości octanu potasowego spowodować może wydzielanie się winnika ~~w~~ mniejszej ilości.) Dla pewności można ~~się~~ jeszcze ~~przekonać, czy~~ dodać do przesączu pozostałego od oznaczenia całej ilości kwasu winowego ~~dodatek dolanych~~ 2 krople roztworu octanu potasowego i zbadać czy po pewnym czasie nie ~~wytworzy na nowo osadu~~ # ~~się osad na nowo~~ utworzy się jeszcze osad."

W naczyniu a — bez octanu potasowego — przez mięszaninę wyskoku i eteru strąconym zostaje winnik, w naczyniu b z octanem potasowym wydziela się winnik i wolny kwas winowy jako winnik. Po odsączeniu cieczy i po wymyciu osadu mięszaniną wyskoku i eteru osad wkłada się wraz z sączkiem napowrót do kolbki, rozpuszcza w małej ilości wody (w 20–30 cc) i miareczkuje 1/20 norm. ługiem całą ilość winnika znajdującą się w rozczynie. Różnica (zużytych cc) pomiędzy b i a obrachowuje się na kwas winowy:

1 cc. 1/20 norm. ługu = 0·047 % winnika

= 0·0375 % wolnego kwasu winowego.

Przy tej próbie jednak tak jak lepiej jest wyskok i eter dodawać osobno, i to najpierwej wyskok a potem eter w małych ilościach i następnie silnie kłócić za każdorazowem dolaniem eteru.

8. Cukier.

Cukier po zobojętnieniu wina węglanem sodowym oznacza się za pomocą metody Fehling'a, przyczem rozczyny dolewa się każdy z osobna; przy cieczach zawierających większą ilość cukru, (tj. takich które zawierają więcej niż 0·5 g. cukru w 100 cc.) uwzględnia się odmiany podane przez Soxhlet'a (str. ~~227~~) wz. Allihn'a (str. ~~229~~) i zawsze obrachowuje na cukier gronowy. Wina silnie zabarwione, zawierające mniejszą ilość cukru, odbarwia się czyszczonym węglem zwierzęcym, zawierające zaś większą ilość cukru octem ołowiowym i dopiero po odbarwieniu miesza z węglanem sodowym.

Jeżeli przyrząd polaryzacyjny wykazuje obecność cukru trzcinowego, to po zinwertowaniu rozczynu oznacza się cukier po raz drugi w powyżej przytoczony sposób.

Inwertowanie zaś przeprowadza się w ten sposób, że do 100 cc wina dodaje się ~~Inwertuje się zaś przez dodanie~~ (10 kropel HCl c.g. 1·11, ~~do 100 cc. wina~~, ogrzewa~~nie~~ przez ½ godziny na gotującej się łaźni wodnej, ~~przez~~ (ciecz) zobojętnia~~nie~~ i uzupełnia~~nie~~ ~~cieczy~~ do dawniejszej objętości, (poczem) w krotnej części tak przygotowanej cieczy oznacza ~~się~~ cukier. Z różnicy obrachowuje się ilość cukru trzcinowego i resztę mnoży się jeszcze przez 0·95.

Metoda[9] Fehling'a[10] zmieniona[11] przez[12] Allihn'a[13] używana[6] jest[7] powszechnie[8] ~~przy~~ Do[1] oznaczania[2] cukru[3] w[4] winie[5] (str. ~~229~~[14]).

Przy ~~przeprowadzeniu tego~~ oznaczeniu (według tej metody) wlewa się po 30 cc. z obydwóch roztworów (miedziowego i soli Seignette'a) do większego kubka szklannego i ogrzewa do wrzenia; do wrzącej cieczy dolewa się 25 cc. wina i mięszaninę gotuje się jeszcze przez 2 minuty. Wydzielony tlenek miedziawy przesącza się przez sączek asbestowy Soxhlet'a. Dalsze postępowanie opisanem jest już na str. ~~229~~. (W tym wypadku nie potrzeba zobojętniać wina węglanem sodowym, ponieważ nie podparuwuje ~~się~~ i nie zagęszcza się wina jak przy modyfikacyi Soxhlet'a, podczas czego cukier trzcinowy mógłby być zinwertowanym przez kwas zawarty w winie).

Ilość cukru zawarta w winie nie powinna przekraczać 1%, słodkie zatem wina należy o tyle rozcieńczyć, aby zawierały co najwyżej 1% cukru. Ilość zaś cukru zawartą w winach słodkich można w przybliżeniu wynaleść przez odjęcie 2½–3% od całej ilości wyciągu.

Jeżeli ciecz ~~skręca płasz~~ podczas polaryzacyi (okazuje własności prawoskrętne) ~~wynajduje się skręcenie na prawo~~, to ~~pochodzić może~~ zawiera ~~od~~ cukier trzcinowy. W takim wypadku, lub gdy z innych względów przypuszczać

~~się~~ można jego obecność, należy go stanowczo wykryć i to ~~znowu~~ jedynie przez polaryzacyę. W tym celu 50 cc. wina ogrzewa się na łaźni wodnej z 5 cc. HCl (c.g. 1·11 przez 10 minut. Jeżeli ~~teraz~~ taka ciecz podczas polaryzacyi ~~jest~~ wykazuje większe skręcenie na lewo niż poprzednio (spowodowane przez cukier inwertowy), to wino zawiera cukier trzcinowy. Chcąc go zaś ilościowo oznaczyć, należy postąpić według sposobu powyżej podanego.

Zazwyczaj wystarcza oznaczyć w przybliżeniu ilość cukru zawartego w słodkich winach i w ~~takim razie~~ tym celu postępuje się w ~~ten~~ następujący sposób:

2 cc. roztworu Fehling'a miesza się w próbówce z 5 cc. wina zalkalizowanego, próbówkę wstawia się do łaźni wodnej i oczekuje chwili, dopóki osad nie ustoi się zupełnie. Jeżeli ciecz znajdująca się nad osadem ~~będąca~~ jest żółtawą, to wino zawiera więcej niż 0·2% cukru i oznaczyć go należy w powyżej podany sposób. Jeżeli ciecz jest jeszcze niebieską, to dodaje się dalsze 5 cc. wina. Jeżeli teraz ciecz odbarwi się wz. zabarwi się na żółto, to ilość cukru leży pomiędzy 0·2 a 0·1%, jeżeli zaś po dłuższem ogrzewaniu na łaźni wodnej ciecz ma jeszcze odcień niebieski, to ilość cukru mniejszą jest od 0·1%.

9. Polaryzacya.

a) W-i-n-a b-i-a-ł-e. 60 cc. wina miesza się z 3 cc. octu ołowiowego, przesącza ~~się~~ do cylindra opatrzonego podziałką i do połowy ilości przesączu tj. do 31·5 cc. dolewa się 1·5 cc. nasyconego roztworu węglanu sodowego. Tak przysposobioną ciecz przesącza się jeszcze raz i polaryzuje.

W ten sposób ciecz rozcieńczona jest w stosunku ~~otrzymuje się rozcieńczenie~~ jak 10:11, ~~które~~ co potem w ra-

zmianku uwzględnić należy.

b) W-i-n-a c-z-e-r-w-o-n-e. 60 cc. wina miesza się z 6 cc octu stowiowego i do 33 cc. przesączu dolewa się 3 cc. nasyconego roztworu węglanu sodowego, przesącza jeszcze raz i polaryzuje. Skręcenie prawem wynosi 5:6.

W miejsce octu stowiowego użyć także można małych ilości oczyszczonych węgli zwierzęcych. W tym wypadku nie potrzeba dodawać węglanu sodowego przed polaryzacyą, objętość wina nie ulega przytem zmianie. Węgle zwierzęce odbarwiają szybciej i lepiej, jeżeli wino w dobrze zatkanej kolbie ogrzeje się cokolwiek na łaźni wodnej. Nie należy się obawiać przytem utraty wody a tem samem zagęszczenia cieczy.

Jeżeli przy polaryzacyi spostrzeże się skręcenie na lewo wyższe nad 0·3° Wild'a albo 0·9° B = S., to postąpić należy w następujący sposób:

210 cc. wina podgrzewuje się na łaźni wodnej w zlewce porcelanowej z 2 cc 20% roztworu octanu potasowego aż do gęstości ułopk. Do pozostałości dolewa się częściowo 200 cc. wyskoku, zawierającego 90% obj. Czysty wyskokowy roztwór zlewa się do kolbki, lub w razie potrzeby przesącza i wyskok odkrapla aż do pozostałości 5 cc. Pozostałość miesza się z 15 cc. wody i małą ilością węgli (2 gm. przy białem, 4 g. przy czerwonem winie), przesącza do małego podziałkę opatrzonego cylindra szklanego, i tak długo wodą wymywa, dopóki ~~przesącz nie dosięgnie 30 cc~~ (nie otrzyma się 30 cc przesączu.). Jeżeli teraz przesącz podczas polaryzacyi wykazuje jeszcze skręcenie wyższe nad +0·5 Wild'a, to wino zawiera niefermentujące ciała należące do kupnego cukru ziemniaczanego (amylinę.)

Jeżeli (przy badaniu roztworem Fehling'a) wino zawiera więcej niż 0·3 g cukru w 100 cc., to pierwotnie wywołane przez danyline skręcenie na prawo zmniejszonem zostaje przez lewoskrętny cukier; jeżeli pozostałowe skręcenie na prawo niższem jest od 0·3 o Wild'a, to wino należy strzedz wyskokiem w powyższy sposób, cukier należy jednak pierwej przefermentować przez dodanie czystych drożdży.

Jeżeli wino zawiera więcej ilości cukru redukującego się do roztworu Fehling'a (jest stosunkowo małem, to) skręcenie na lewo (zmniejszenie się skręcenia na lewo wywołanem być może przez cukier trzcinowy albo dekstrynę albo danylinę. W celu wykrycia cukru trzcinowego i dekstryny inwertuje się 50 cc. wina 5 cc. rozcieńczonego HCl (c.g. 1·11 i polaryzuje jeszcze raz. Zwiększenie się skręcenia na lewo udowadnia obecność cukru trzcinowego. Dekstrynę wykrywa się po alkoholowem zmętnieniu jakie powstaje, jeżeli się 4 cc. wina zmiesza z 10 cc. wyskoku zawierającego 90 % obj. Jeżeli wino zawiera cukier trzcinowy, to dodaje się o ile możności najczystszych, wymytych drożdży i polaryzuje po skończonej fermentacyi. Ostateczne wnioski są podobne do wniosków stawianych przy winach zawierających za mało cukru.

Skręcenie trzeba przeprowadzić na stopnie Wild'a.

Odtworzone przyrządy Schmidt'a i Haensch'a podają stopnie odpowiadające stopniom Ventzke=Soleil'a.

10. Ciała mineralne (popiół).

Do oznaczenia używa się 50 cc. wina (Użyć można resztę wyciągu poro-

stałego przy oznaczaniu wyskoku na wagę. Osad Należy bardzo ostrożnie spopielać, gdyż cukier, szczególnie przy winach słodkich wzdyma się bardzo silnie. Pozostałość po wyparowaniu win słodkich najodpowiedniej ~~jest~~ zwęgla się w ten sposób, ~~zwęglać~~ że ogrzewa i spala się najpierwej masę na bokach a potem dopiero na środku się znajdującą parownicy. Jeżeli popiół zawiera jeszcze węgiel, to zwilża się go wodą, suszy na łaźni wodnej albo w suszarni i potem ostrożnie spopiela; albo też popiół rozpuszcza w wodzie, węgiel spala do reszty dodaje roztwór poprzedni, podparuwuje i spopiela razem.

11. Kwas fosforowy.

Jeżeli popiół oddziaływa alkalicznie, to kwas fosforowy można wprost oznaczać, w przeciwnym zaś razie należy wino podparowywać z węglanem sodowym i z azotanem potasowym i ~~wreszcie~~ nakoniec spopielić. Popiół pozostały rozpuszcza się ~~potem~~ w rozcieńczonym kwasie azotowym i w cieczy oznacza kwas fosforowy według metody molybdenowej (str. ~~161~~).

12. Kwas siarkowy.

Kwas siarkowy w białych winach strąca się wprost chlorkiem barowym. Ilościowo zaś oznacza się tylko w takim wypadku, gdyby się znajdował w nienormalnej ilości.

Aby się zaraz przekonać, czy wino zawiera większą ilość kwasu siarkowego od ilości tej, jaką ~~hygieniczne~~ sanitarne komisye za normalną przyznają, przysposabia się roztwór chlorku barowego składający się z 14 g. chlorku barowego, 50 cc. HCl i z

w takiej ilości, aby ~~cały rozczyn~~ objętość rozczynu = 1 l.)
wody) ~~do 1 l~~. Jeżeli do badania używa się 10 cc. wina, to 1 cc. tego rozczynu odpowiada 1·0 g. siarkanu potasowego w litrze wina.

50 cc. wina miesza się z 10 cc. rozczynu chlorku barowego, zagotowuje, przesącza i przesącz bada na kwas siarkowy przez dodanie nowej ilości chlorku barowego. Jeżeli osad nie powstaje, to wino zawierało nie mniej jak 0·2 g siarkanu potasowego w 100 cc. czyli 2 g w 1 l. wina. Jeżeli osad tworzy się jeszcze, to wino było gipsowane. Wielka ilość kwasu siarkowego w winie pochodzić także może od nadmiernego siarkowania beczek.

W winie czerwonem należy najpierw strącić barwik mlekiem wapiennem. 100 cc. wina w kolbie na 200 cc. miesza się z nadmiarem mleka wapiennego, uzupełnia wodą po znak i przesącza przez suchy sączek. 100 cc. przesączu = 50 cc. wina zakwasza się HCl, dodaje chlorku barowego itd.

O-z-n-a-c-z-e-n-i-e k-w-a-s-u s-i-a-r-k-a-w-e-g-o

w winie przeprowadza się jak w piwie str: ~~544~~: 200 albo 100 cc. zakwasza się kwasem fosforowym, przekropla do 2/3 w strumieniu kwasu węglowego itd.

(Jeżeli wino za dodaniem mleka wapiennego przybiera barwę szarą, to na pewno przypuszczać można obecność obcych barwików.)

13. Chlor.

W celu wykrycia chloru przesyca się wino węglanem sodowym, podparowuje, pozostałość miernie wyżarza i ługuje wodą. W tym rozczynie oznacza się chlor według Volhard'a przez odmiareczkowanie albo też na wagę.

Metoda Volhard'a polega na tem, że rozczyn zakwaszony silnie kwasem azotowym miesza się z nadmiarem 1/10 norm. rozczynu srebrowego i potem nadmiar srebra odmiareczkuwuje 1/10 norm. rozczynem rodanku potasowego albo rodanku amonowego, aż do chwili, ~~kiedy~~ gdy kropla cieczy zabarwi się wyraźnie czerwono (rodanek żelaza) zroztartą na talerzu kroplą rozczynu siarkanu żelazowego.

Dokładne wyniki otrzymuje się także, jeżeli rozczyn zobojętni się dokładnie kwasem azotowym i miareczkuje potem 1/10 norm. rozczynem srebrowym aż do wystąpienia barwy czerwonej przy dodaniu ~~jeżeli się doda~~ obojętnego chromianu potasowego jako ukaziciela.

1 cc. zużytego 1/10 norm. rozczynu srebrowego odpowiada 3·54 mgm. chloru.

14. Barwiki.

Wina czerwone zbadać zawsze należy na barwiki smołowe. Obecność obcych barwików rozpoznaje się na pewno po barwie osadów i po innych reakcyach barwnych.

W celu wykrycia barwików smołowych 100 cc. wina wykłóca się z eterem przed i po przesyceniu wina amoniakiem. Oba wyciągi eterowe bada się ~~odobno~~ oddzielnie.

Do wykłócenia używa się 30 cc. eteru a do przesycania 5 cc. amoniaku; wykłócanie zaś samo przedsiębierze się w walcowatem naczyniu szerokiem na 30 mm., aby powierzchnia zetknięcia się cieczy nie była zbyt wielką. Po oddzieleniu się rozczynu eterowego ściąga się pipetą 20–25 cc. (nie sączyć! ponieważ sączek przytrzymać może nawet ślady fuchsyny, której potem naturalnie wykryć nie można), i podparuwuje je na parowniczce porcelanowej, w którą wkłada się nitkę czysto wełnianą na 5 ctm. długą. ~~Ciecz~~ Eter ~~otrzymana po~~ wykłócony ze sztucznie niebarwionem, amoniakiem zaalkalizowanem winem nie barwi białej wełny, podczas gdy wełna napojona eterem kłóconym z kwaśnym winem ~~po wykłóceniu kwaśnego wina~~ przybiera ~~brudną~~ barwę brudno brunatną.

Fuchsynę rozpoznaje się w winie po tem, że amoniakalny wyciąg eterowy barwi wełnę na czerwono; po nawilżeniu HCl nitka taka traci barwę lub żółknieje. Po ponownem przesyceniu zaś amoniakiem powraca barwa różowa.

Wyciągi eterowe otrzymane przez wykłócenie wina nie zaprawionego amoniakiem zawierać mogą tak zwane kwaśne barwiki, które włókna wełny barwią również na czerwono.

W celu wykrycia tego działu barwików, który obejmuje grupę sulfonową i barwy azotowe (bordeaux, ponceau, kongo) podaje Carneve następującą próbę: 10 cc. cieczy wykłóca się silnie w próbówce przez pół godziny z 0·2 gm. strąconego żółtego (nie czerwonego) tlenku rtęciowego — albo tylko silnie wykłóci, ogrzewa do wrzenia i przesącza. Jeżeli barwik składa się częściowo lub całkiem z fuchsyny lub azobarwika, to przesącz pozostaje czerwony, podczas gdy naturalny barwik rozłożonym zostaje. Przy winach obfitujących w kwas garbnikowy otrzymuje się przesącz, który niekiedy ma barwę szarawą.

Barwiki smołowe rozpoznać też można po ich zachowaniu się w spektroskopie. W tym celu resztę pozostałą po wyparowaniu wyciągu eterowego miesza się z 1–2 kroplami kwasu octowego i 5–10 cc. wody i roztwór bada w przyrządzie spektralnym. Powstałe widmo należy porównać z widmem, jakie daje czysty roztwór odnośnego barwika przysposobiony w stosunku 0·05 : 1000.

Według H. W. Vogel'a za pomocą spektroskopu odróżnić można nawet barwik borówek od barwika wina czerwonego. Jeżeli wino zobojętni się ostrożnie amoniakiem, albo doda do wina najpierwej małą ilość ałunu i potem je dopiero zobojętni, to pasek absorbcyjny borówkami zabarwionego wina przypada na linję D.

Wiek i fermentacya wywierają wielki wpływ na barwiki, tak, że niektóre z nie-
nikną całkiem i przechodzą z czasem do osadów ~~w tworzące się osady~~. Jeżeli się zatem bada ~~się~~ stare wina na ~~co do~~
sztuczne ~~go~~ ~~ich za~~barwiki, to koniecznie ~~jest rzeczą~~ potrzeba zbadać również i osady przez nie wytworzone. ~~Wytrawiać~~
W danym wypadku osad od wina oddzielony wytrawia się z ~~je zatem należy~~ wyskokiem z dodatkiem amoniaku albo z małą ilością ~~dodatkiem~~ kwasu i otrzymane wyciągi ~~badać dopiero dalej~~ rozbiera w sposób wiadomy.

Dodatek karamelu do białego wina wykryć można przez dodanie do wina świeżego białka, które ~~przeciska się~~ pierwej należy przecisnąć przez gęstą flanelę i zmięszać z równą objętością wody zawierającej 15% wyskoku. Jeżeli powstaje słabe tylko zmętnienie i jeżeli przesącz mało lub całkiem nie różni się od pierwotnego wina co do mocy zabarwienia, to na pewno ~~xxxx~~ orzec można, że wino barwione ~~robione~~ było cukrem palonym. Białko strąca naturalny barwik białego wina.

15. Wykrycie kwasu salicylowego

por. przy piwie str. ~~547~~.

16. Wykrycie sacharyny

por. przy piwie str. ~~546~~.

17. Ocenienie.

Powyżej wzmiankowana komisya podała następujące punkta, na których oprzeć się należy przy ocenianiu dobroci wina.

a) „I-l-o-ś-ć w-y-c-i-ą-g-u." Wina przysposobione jedynie z czystego soku gronowego rzadko zawierają mniej niż 1·5 g wyciągu w 100 cc. Wina zawierające mniej wyciągu należy zakwestyonować, w razie, gdy nie można ~~może być~~ udowodnić ~~xxxx~~, że naturalne wina pochodzące z tej samej okolicy i z tego samego soku zawierają tak małe ilości wyciągu.

Według do dziś przeprowadzonych doświadczeń reszta wyciągu z naturalnych win pozostała po odjęciu niełotnych kwasów ma wynosić co najmniej 1·1 gm., po odjęciu zaś ilości lotnych kwasów co najmniej 1·0 w 100 cc. Wina zawierające mniejsze (ilości) (reszty) wyciągów należy zakwestyonować w razie jeżeli nie ma dowodu, że naturalne wina pochodzące z tej samej okolicy i tego samego roku zawierają tak małe reszty wyciągów.

Przez dodanie wodnego roztworu cukru trzcinowego albo przez dodanie wody z wyskoku do wina zmniejszona zostaje tak bezwzględna jakoteż i odnośnie do obecnego kwasu względna ilość wyciągu, ponieważ do wina dodaną zostaje znaczna ilość cieczy zawierającej w pierwszym wypadku tylko kilka % do gliceryny fermentacyjnej, w drugim zaś niezawierającej żadnych składników wyciągowych.

Jeżeli zamiast wyskoku i wody do wina ~~dodaje się~~ dodanym cukr (roztworu cukru do moszczu, to podczas fermentacyi jego przez wyskoku utworzoną zostaje między innemi i glicerynę. Ubytek wyciągu w tym wypadku przy dodaniu równej ilości wody będzie mniejszym odpowiednio do utworzonej gliceryny. Im więcej zgęszczonym będzie roztwór cukrowy, tem mniejszym będzie ubytek wyciągu; bierząc 30 % roztwór cukrowy osiąga się, że ilość wyciągu nie spada poniżej 1 %, ponieważ 30 % roztwór cukrowy zupełnie przefermentowany wydaje najmniej 1·05 % gliceryny.

Do wyjaśnienia postawić mogą następujące przykłady:

Za punkt wyjścia postawić ma kwaśne, słabe wino naturalne, zawierające 2 % całego wyciągu, w tem 1 % kwasu wolnego i (5 % wyskoku tego). Reszta wyciągu = 1 %.

α) Jeżeli do 100 l dolewa się 30 l mieszaniny wody i wyskoku, to otrzymuje się wino zawierające 1·55 % wyciągu, 0·77 % wolnego kwasu i 0·78 % reszty wyciągu.

β) Jeżeliby ~~się~~ do moszczu ~~dodanym był~~ dodanym był (12% rozczyn cukrowy i to w stosunku, żeby na 100 l. gotowego wina powyższego składu przypadło 30 l rozczynu cukrowego, to z dodanego cukru (3600 gm) utworzyłoby się około 1800 gm. wyskoku i w najmniej 126 gm. glyceryny (stosunek glyceryny do wyskoku 7:100); z tej mięszaniny otrzymuje się zatem 130 l. cieczy zawierającej 6800 gm. wyskoku i co najmniej 2126 gm. a co najwyżej 2252 gm. wyciągu (stosunek glyceryny do wyskoku 14:100), przytem 100 gm. kwasu, zatem wino zawierające 5·2% wyskoku, najwyżej 1·73 a najmniej 1·63% wyciągu i 0·77% kwasu; reszta wyciągu = najwyżej 0·96%, najniżej 0·86%.

Ponieważ zaś z bardzo słabego moszczu otrzymuje się zazwyczaj tylko średnio silne wino pośrednio zawierające najwyżej 8% ciężarowych wyskoku, to na każde 100 l soku gronowego, obranego do powyższych przykładów, należałoby dodać 43 l 30% rozczynu cukru ~~na każde 100 l~~.

Rachunkiem daje się stwierdzić, że w tych okolicznościach powstanie wino zawierające najmniej 1·7% wyciągu, 0·7% kwasu, 8% wyskoku i reszty wyciągowej 1%. Z różnych rodzajów win zawierających jednakową ilość kwasu a różną ilość wyskoku, to ma smak najmniej kwaśny, które zawiera najwięcej wyskoku i odwrotnie.

Im kwaśniejszem jest wino, tem zazwyczaj mniej wyskoku zawiera, ponieważ moszcze kwaśne zawierają mało cukru i odwrotnie.

Wina początkowo nawet bardzo kwaśne, które bezpośrednio po skończonej fermentacyi z dodatkiem silnego rozczynu cukrowego zawierają jeszcze 0·9–1·0% kwasu, tracą po kilkomiesięcznem leżeniu na ilości kwasu i wykazują potem 0·6–0·7% kwasu.

Z nadto kwaśnego moszczu można część kwasu odciągnąć przez dodanie

węglanu wapniowego, potasowego albo sodowego, winianu potasowego albo magnezyi a brakującą ilość cukru zastąpić cukrem trzcinowym. Przez demanipulacyę podwyższa się ilość ciał mineralnych, bo właśnie w słabych latach, w których wina dużo kwasu posiadają, kwas składa się przeważnie z kwasu jabłkowego a jabłkany (jak wiadomo) rozpuszczalne.

b) d-l-a-s-u-n-e-k p-o-m-i-ę-d-z-y i-l-o-ś-c-i-ą w-y-c-i-ą-g-u a (i-l-o-ś-c-i-ą) m-i-n-e-r-a-l-n-y-c-h. Wino, w którem ilość ciał mineralnych przekracza znacznie 10% całej ilości wyciągu, musi odpowiednio więcej wyciągu zawierać, stosunek ten bowiem przyjmuje się za minimalny. Przy winach naturalnych spotyka się bardzo często przybliżony stosunek 1 cz. ciał mineralnych (przypada na) 10 cz. wyciągu. Znaczniejsza różnica w tym stosunku nie uprawnia jednak do przypuszczenia, że wino jest fałszowanem.

Powyższy stosunek zmieniać się jednak może przez różnice w ilości winnika, jako też skutkiem wyjątkowo wielkiej ilości cukru.

Jeżeli słabe wino zadługo pozostaje w zetknięciu z drożdżami, to drożdże zaczynają gnić, następuje rozkład winnika a sole z winnika powstałe, równie jak pozostałe znajdujące się w drożdżach przechodzą w roztwór; w ten sposób zwiększa się ilość ciał mineralnych. Z drugiej strony z powodu obniżenia ciepłoty wydziela się winnik, który nie rozpuszcza się znowu przy podniesieniu się ciepłoty: w ten sposób (więc) ilość popiołu staje się mniejszą.

c) i-l-o-ś-ć w-o-l-n-e-g-o k-w-a-s-u w-i-n-o-w-e-g-o. Ilość wolnego kwasu winowego wynosi według doświadczeń do dzisiaj przeprowadzonych nad 1/6 cz. wszystkich wolnych kwasów.

Jeżeli wina są za bardzo rozrzedzone, to zawierają potem za mało kwasu

wolnego, dla tego też mają smak mdły i nudny; do takich (więc dodawanym bywa) ~~dodaje się wina~~ często kwasu winowego. Dla tego (też takie) wino zawiera większą ilość wolnego kwasu winowego w stosunku do całej ilości wolnego i połączonego kwasu, niż wina naturalne (zawierające tylko samą ilość) ~~stałej ilości~~ kwasu.

Wina owocowe (zupełnie nie zawierają) kwasu winowego.

d) S-k-o-s-u-n-e-k ~~pomiędzy~~ w-y-s-k-o-k-u (S-o) g-l-i-c-e-r-y-n-y. Stosunek ~~pomiędzy~~ wyskoku do gliceryny przy naturalnych winach waheć się może ~~pomiędzy~~ na wagę w następujących granicach: 100 (wyskoku): 7 (gliceryny) – 100: 14. Jeżeli wino zawiera glicerynę w innym stosunku, to z pewnością umyślnie zmięszaniem było z glicerynę lub (wyskokiem. ~~Najniższy stosunek wyskoku do gliceryny, jaki~~) ~~powstaje jako~~ Najniższy stosunek wyskoku do gliceryny, ~~stanowi to 100: 7~~ jaki w ostatnich latach ogólnie ~~zaś~~ znaleziono wynosi 100: 7.

Przy manipulacyach w piwnicy może niekiedy dostać się do wina mała ilość wyskoku (najwyżej 1% obj.), na co potrzeba mieć wzgląd przy ocenianiu wina. Stosunek powyższy (zwykłego) nie ma zastosowania przy ocenianiu słodkich win, ponieważ w nich nie można kwestyonować dodatku wyskoku.

e) C-i-e-p-ł-o właściwe; g-i-p-s-o-w-a-n-i-e i s-i-a-r-k-o-w-a-n-i-e. Dla (pojedyńczych) ciał mineralnych nie można przyjąć stałych granic. Niezaprzeczonem jest mniemanie, jakoby lepsze gatunki win zawierać miały nawet w-i-ę-c-e-j k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o, ~~niż~~ (aniżeli) gorsze gatunki.

Wina zawierające mniej niż 0·14 g. ciał mineralnych w 100 cc. należy zakwestyonować, jeżeli równocześnie nie może być udowodnionem, że naturalne wina z tej samej okolicy i (z tego samego) roku pochodzące, w ten sam sposób bardzo (zawierają) ~~mają~~ tak małą (ilość) ciał mineralnych. Te (wina) należy zakwestyonować, które zawierają więcej s-o-l-i

k-u-c-h-e-n-n-e-j nad 0·05 g. w 100 cc. Ilość soli kuchennej może być większą ~~skutkiem~~ w razie używania białka solonego lub karuku rybiego do wyjaśnienia, albo wody studziennej zawierającej sól do rozrzedzania wina, albo nakoniec skutkiem dodania soli „in substancia" dla powiększenia ilości popiołu ~~rozrzedzanego~~ wodą rozcieńczonego wina. Wina, które zawierają więcej niż 0·092 gm. kwasu siarkowego, albo ~~odpowiednio~~ 0·2 g. siarkanu potasowego (K_2SO_4) w 100 cc., uznaje się za zamożne w kwas siarkowy, ~~który~~ może on zaś pochodzić ~~może od~~ z gipsu albo od częstego przelewania wina do silnie wysiarkowanych beczek.

G-i-p-s-o-w-a-n-i-e win ~~używane jest szczególniej~~ jest powszechne we Francyi i południowych krajach (Hiszpanii, Włoszech, Grecyi); gipsowane wina mają być trwalsze i mieć mocniejszą barwę. W tym celu Grona ~~jako takie~~ przysypuje się wprost gipsem, albo też gipsu dodaje się do moszczu lub nawet do wina. Gips przemienia się z winnikiem na winian wapniowy, który się w osadzie wydziela i na kwaśny siarkan potasowy; w winach silnie nagipsowanych cały winnik ~~jest~~ zostaje rozłożonym, popiół zaś oddziaływa obojętnie skutkiem właściwego wpływu siarkanu potasowego kwaśnego. Kwaśnemu siarkanowi potasowemu przypisują szkodliwe własności a mianowicie, że odciąga alkali z krwi, skutkiem czego żądają (w Niemczech), aby wina nie więcej jak 2 gm. K_2SO_4 w 1 l zawierały, przyczem znaleziony kwas siarkowy obrachuwuje się na siarkan potasowy.

K-w-a-s s-i-a-r-k-o-w-y pochodzić ~~jednak~~ zaś może od zbyt częstego wysiarkowywania beczek. Celem tej manipulacyi jest ~~tego jest z jednej strony~~ tak ~~czyszczenie~~ wyczyszczenie beczek ~~od~~ z grzybów i zgnilizny, jakoteż przyspieszenie dojrzałości wina. Kwas siarkawy ~~służy~~ jest środkiem konserwującym wino ~~dla wina jako środek zachowawczy~~ i ma je ~~wino~~ od wielu chorób chronić. Przez długie leżenie wina kwas siarkawy prze-

mienia się
~~dwój~~ na kwas siarkowy.

Małe ilości kwasu s-i-a-r-k-a-w-e-g-o można obecnie w winie zawsze wy-
~~kryć~~, a wskutek siarkowania (według obowiązujących przepisów w litrze wina znajdować się może
~~stos~~ (nawet ich unikając nie można. W Niemczech ~~dozwolona ilość w litrze wina jest~~
nie więcej niż
40 mgm., w Austryi 80 mgm. SO_2. Należałoby jednak, aby raz na zawsze ustanowioną była największa
granica dla SO_2, ~~zwiększona~~ albowiem (gdyż czyste siarkowanie bardzo korzystnie wpływa szkodliwie na nor-
malny robotę wina.

f) P-o-l-a-r-y-z-a-c-y-a, c-u-k-i-e-r. Cukier zawarty w moszczu jest
po części dekstrozą (+), po części lewulozą (−). Podczas fermentacyi dekstroza przefermen-
tuje łatwiej od lewulozy, dlatego też czyste wina są zawsze albo słabo lewoskrętne
albo też —0° skazują. Cukier trzcinowy podczas fermentacyi przemienia się na cukier
inwertowy i przefermentuje zupełnie.

Cukier ziemniaczany (podczas fermentacyi porostawia ~~nie przy fermentacyi~~ zawsze niepoprzefer-
mentowane części składowe, (charaktery mające się swemi właściwiami prawoskrętnemi) ~~które mają te właściwości także prawoskrętne~~. Wino (więc) jest (wtedy) podej-
rzanem, jeżeli przy badaniu na substancye prawoskrętne, przy użyciu 2·10 cc. wina (do trzebia) otrzymuje się skręcenie wyższe nad +0·5° Wild'a. Jednak według ostatnich doświadczeń
nie można udowodnić cukru ziemniaczanego z całą stanowczością, ponieważ obecnie znajdują się
w handlu bardzo czyste gatunki cukru ziemniaczanego, które (zawierają) bardzo małą ilość substancyj pra-
woskrętnych ~~zawierają~~, ~~jak dalej~~ (a że również) znaleziono w bardzo rozmaitych stronach naturalne miody za-
wierające substancye silnie prawoskrętną niepoprzefermentującą albo (tylko bardzo trudno) przefermentowują-
ce ~~bardzo trudno~~ (str. ~~453~~), ~~tak że~~ (zatem) wina zawierające taki miód będzie również prawoskrętnem.
Że względu jednak, że miód ma wyższą wartość ~~[redacted]~~. ~~Przy tym~~
(nie zawsze więc przypuszczać można, aby w celu fałszowania był wina dodawany)

Takie przez oznaczenie rodzaju drożdży, posiadających jak wiadomo rozmaitą energiją fermenta, wyjdą możnaby uzyskać dalsze podstawy przy ocenianiu wina, albowiem . . . 251a

~~Te drożdży różnią~~ ~~w~~ ~~Tabelce możnaby jeszcze uzyskać pewne dalsze podstawy jak się~~ pra-

wo zmorodna substancja (zawarta w miodzie) ~~miody~~ (przefermentowuje łatwiej w obecności energicznie pracujących drożdży jakiemi są drożdże prasowane, podczas gdy drożdże winne (w obecności ~~pracują bez skutku~~ pracują bardzo powoli) (por. str. ~~163~~).

18. Wpływ chorób na skład wina.

Przez rozmaite (szkodliwe) wpływy wina stają się ślizowate, cierpkie, brunatne, mętne, albo gorzkie; (we winie) ~~wstrętnie~~ zmienić się (zatem może) ~~mogą~~ barwa, smak i zapach; barwik wina czerwonego wydzie-

lić się (nawet) może w formie skalej i mimo to ~~wstrętne~~ nie ma podstawy ~~przypuszczać~~, aby je ~~te wina~~ uznać za nieprawdziwe.

Wino może zczernieć, zbrunatnieć, jeżeli przez dłuższy czas styka się z ~~żelazem~~ żar-

(Szczawianem) ~~szczawianem~~ żelazem (obręczami, gwoździami). Czarny mąt jest to garbnikan żelazowy, który powoli wiedza na dnie, ~~ale~~ może być (jednak osadzony po ~~wyjaśnieniu~~) ~~potem~~ (wyjaśnianiu się wina.

Ś-z-u-m-o-w-a-n-i-e-m-i-e albo zmętnienie wina spowodowanem być może

(przez) ~~złą~~ złą, niedostatecznie ~~słowną~~ fermentacyą albo (przez) ~~profermentacyą~~ ~~wystąpiącą później~~ przy dostępie powietrza. Chorobę tę usunąć można przez przewietrzanie wina i kilkokrotne przelewanie do świeżych beczek przy równoczesnem wyjaśnianiu.

Niektóre wina podczas i zaraz po fermentacyi stają się ciągnące, śluzowate, gęste, jeżeli mała część cukru przemienionego została w mące i wyskapita fermentacya ślizowa (razem-

stają ~~pod wpływem~~ (skutkiem) zawczesnego utworzenia się octu ~~przy~~ (podczas) powolnej (a nieregularnej fermentacyi). Dzieje się to (przy winie szczególniej), które zaprawione jest cukrem trzcinowym, ponie-

waż ten ~~cukier~~ ze nie inwertuje (się) (z braku odpowiednich drożdży i w ten sposób nieregularnie fermentuje.

Z-g-o-r-z-k-n-i-e-n-i-e w-i-n-a trafia się szczególniej przy winach czerwonych i ma swą przyczynę w rozkładzie pierwotnego garbnika.

P-l-e-ś-n-i-e-n-i-e w-i-n-a. Jeżeli powierzchnie win zawierających mniej niż 10% obj. wyskoku stykają się z powietrzem atmosferycznem, to tworzy się na nich biała powłoka składająca się z bujnie pasożytujących grzybów (Mycoderma vini – błonogrzybek winowy); przez tę pleśń, energiczny przenośnik tlenu, wyskok wina spalonym zostaje na kwas węglowy, części wyciągu a między niemi i kwasy ~~winowe~~ zostają także zniszczone. Silnie spleśniałe wina po zebraniu z nich powłoki pilśniowej mają woń i smak mdły, zawierają mniejszą ilość wyskoku i kwasu. Rozkład z biegiem czasu o tyle postępuje, że wino przechodzi zupełnie w zgniliznę.

Jeżeli zamiast pleśni dostanie się z powietrza do wina błonogrzybek octowy – Mycoderma aceti –, to wyskok utlenionym zostaje nie na kwas węglowy, lecz na kwas octowy. Błonogrzybek octowy żyć może w winie nawet przy 12% obj. wyskoku.

Wino może mieć także woń i smak zgniłych jaj, pochodzący przez tworzenie się siarkowodoru w winie. Siarkowodór wystąpić może w winie (w tych wypadkach), jeżeli winorośl pobierze z gruntu połączenie siarkowe, dalej przez dłuższą styczność siarki z fermentującem winem pochodzącej albo z nasiarkowanych wytłoczyn (środek używany przeciw chorobie gron), albo z nakapanej do beczek siarki podczas wypalania beczek, albo też w skutek gnicia drożdży znajdujących się na dnie beczki.

Woń i smak wina mogą uledz jeszcze zmianie przez inne przetwory tworzące się podczas gnicia drożdży, ~~przez~~ od pleśni znajdującej się na gronach ~~przez~~ (niezdrowe grona),

przez używanie zapleśniałych beczek, przez długie przetrzymywanie niepełnych beczek z winem itp.

B-a-r-w-i-k c-z-e-r-w-o-n-e-g-o w-i-n-a strąca się nadzwyczajnie łatwo. Wino czerwone utraca znaczną część swego barwika przy każdem wydzielaniu się winnika pod wpływem zimna lub z innej przyczyny.

Jeżeli ciała powodujące brunatnienie wina czerwonego ~~spowodowane obecnością~~ pochodzące z gron częściowo gnijących osadzają się na dno beczki pod wpływem powietrza, to mogą one przy sprzyjających okolicznościach strącić całą ilość barwika, przez co też wino przybiera brudną barwę. Ciała te mogą równocześnie osadzić małe ilości fuchsyny; fuchsyna osadzona w ten sposób na ścianach beczki może się potem znowu rozpuścić winnem, później do niej nalanem winie czerwonem a niezawierającem fuchsyny.

P-o-f-e-r-m-e-n-t-a-c-y-a. Jeżeli w jakiem winie występuje w lecie silna fermentacya, to nie można jeszcze utrzymywać, że do wina dodanym był cukier albo inne ciało obfitujące w cukier np. miód itp., ponieważ fermentacya główna mogła być przerwaną przez bardzo rozmajte okoliczności albo też wino zmięszanem zostało z innem winem zawierającem większą ilość cukru i przechodzi t.z. pofermentacyę.

Winnik surowy i drożdże winne.

Do oznaczenia wartości surowego winnika i drożdży winnych używa się metody podanej pierwotnie przez Goldenberg'a, Geromet'a i Sp. a ulepszonej przez F. Gautter'a i R. Fresenius'a.

10 gm. sproszkowanego surowego winnika albo drożdży winnych gotuje się z 7 gm węglanu potasowego i z 150 cc. wody wśród ciągłego mięszania przez 30 minut;

poczem całość spłukuje się do kolbki na 200 cc. i po oziębieniu uzupełnia po znak. Przy drożdżach winnych dodaje się prócz tego jeszcze 3 cc. wody, aby wyrównać objętość nierozpuszczonego osadu. Ciecz dobrze skłóconą przesącza się po odstaniu przez suchy fałdowany sączek i 100 cc. przesączu podparuwuje się na parownicy do 25 cc. Do parowniczki dolewa się 5 cc. kwasu octowego (acid. acetic. glac.) ~~lodowego~~ i przykrytą parowniczkę ogrzewa na łaźni wodnej przez 15 minut. Po oziębieniu dodaje się 100 cc. bezw. wyskoku, silnie miesza i po upływie 15 minut przesącza utworzony osad przez sączek mający 10 ctm. w średnicy przy pomocy pompki wodnej. Osad wymywa się tak długo 96% wyskokiem, dopóki alkalicznie oddziaływać nie zacznie mieszanina składająca się z ostatnich 20 cc. wyskoku do opłukiwania użytego, z 20 cc. wody i 3 kropel 1/5 norm. ługu.

Wypłukany przenosi się osad z sączka do szalki, dolewa 200 cc. wody, ogrzewa do wrzenia i miareczkuje 1/2 norm. ługiem, przyczem używa się bardzo czułego papieru lakmusowego. Jednak przed zupełnem zobojętnieniem, gdy rozczyn jeszcze słabo kwaśno oddziaływa, zagotowuje się go jeszcze przez czas krótki i potem szybko wymiareczkuwuje do końca tj. do chwili, gdy zniknie oddziaływanie kwaśne. Użytą ilość 1/2 norm. ługu nastawia ~~normuje~~ się na chemicznie czysty, przy 100° C. wysuszony kwas winowy, przyczem używa się tego samego papieru lakmusowego i miareczkuje do wystąpienia tej samej barwy.

B. Philips i Sp. doświadczenie to o tyle zmienili, że według ich sposobu 10 gm. winnika albo drożdży gotuje się z 150 cc. i dokładnie miareczkuje ługiem sodowym, przyczem cała ilość dwuwinianu potasowego przechodzi w rozczyn, podczas gdy winian wapniowy pozostaje w osadzie. Rozczyn wraz z osadem rozprowadza się do 200 cc. przy drożdżach

jak powyżej do 203 cc. i oddziela winnik. Ponieważ zaś rozczyn nie zawiera węglanu potasowego, to ~~kwasu octowego~~ nie dodaje się 3 cc. ~~lecz~~ lecz 5 cc. kwasu octowego. W ten sposób wynajduje się rzeczywistą ilość dwuwinianu potasowego, podczas gdy różnica pomiędzy tą wartością a wynikiem otrzymanym według powyższego sposobu (oznaczenie całej ilości kwasu winowego) podaje ilość winianu wapniowego w równoważnikach dwuwinianu.

Badanie wytłoczyn z winogron przeznaczonych na paszę przeprowadza się według str. ~~248~~ N. III.

Woda.

Badanie wody do picia.

Badanie wstępne.

Przed przystąpieniem do właściwego rozbioru wody należy przeprowadzić następujące badanie wstępne:

M-ę-t-n-o-ś-ć i b-a-r-w-ę wody można albo wprost gołem okiem ocenić, albo też użyć do tego — przy ścisłem badaniu — wysokiego na 70 ctm. a na 20 mm ~~wysokie~~ szerokiego szklannego cylindra ze szkła bezbarwnego. Jeden taki cylinder napełnia się wodą badaną, drugi wodą przekroploną, oba cylindry stawia ~~się~~ na arkuszu papieru białego i barwę wody badanej ocenia przez patrzenie w cylinder z góry.

W-o-ń wody ocenia się najlepiej ~~przez~~ podczas słabego ogrzania wody.

jeżeli bowiem woda jest zimniejsza,

S-m-a-k wody bada się przy 15° C., ~~przy zimniejszej bowiem wodzie~~ smak jej nie występuje tak wyraźnie.

O-d-d-z-i-a-ł-y-w-a-n-i-e wody bada się zwykłemi papierkami odczynnikowemi — lakmusowemi i ostrzykowemi. Wielu lepszego rozpoznania nawet małych zmian, mawia się równocześnie taki sam papierek odczynnikowy w wodzie przekroplonej i porównuje zabarwienia. Woda zawierająca wiele kwasu węglowego oddziaływa zazwyczaj kwaśno, podczas gdy woda gotowana lub wydata oddziaływa zazwyczaj alkalicznie.

I. Chemiczne badanie.

1. Pozostałość po wyparowaniu i strata przez żarzenie.

Większą ilość wody np. 250 cc. poddaje się do suchości na łaźni wodnej w platynowej parowniczy poprzednio wyżarzonej i odważonej, pozostałość wysusza przez godzinę w suszarni parowej, zatem przy 95–98° C., oziębia w suszni i waży. Osad zaś wysusza się tak długo, aż dwa po sobie następujące ważenia wydadzą zgodne wyniki.

Znaleziona ilość przeraachowuje się na 1 L., jak przy wszystkich oznaczeniach wody i w mgm. wstawia w rachunek.

Uw. Jeżeli podczas suszenia pozostałości stale otrzymywać się będzie podwyższoną ciepłotę, to w solach mineralnych w osadzie zawartych jeszcze pozostaje woda krystaliczna i będzie razem z niemi odważona. Jeżeli zaś osad suszyć będzie my przy wyższej ciepłocie, to można się obawiać ulotu pewnej części ciał organicznych znajdujących się razem z parą wodną. Chcąc zatem poznać dokładną ilość suchej pozostałości, potrzeba obrachować z ilości pojedyńczych składników

(pojedynczych) (obliczyć przypadającą na nich)
dozaj i ilość soli (jak siarkanu wapniowego albo magnowego itd.) i ~~in odpowiednie~~ ilość wody
krystalicznej & sumę jej dojąć dopiero od całej ilości suchej pozostałości.

O-z-n-a-c-z-e-n-i-e s-t-a-ł-y p-r-z-e-z ż-a-r-z-e-n-i-e
wz. o-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-i-a-ł m-i-n-e-r-a-l-n-y-c-h.

Parowniczkę porcelanową zawierającą osad wodny ustawia się na trójnożku platynowym albo na śrubowato zwiniętym drucie platynowym i wstawia ~~ii~~ do większej parowniczy platynowej, ponad którą w pewnej wysokości umieszcza się szeroką blaszkę platynową w celu zgromadzenia promieniejącego ciepła. Przez ogrzewanie zewnętrznej parowniczy aż do miernej czerwoności wyżarza się osad (pozostały po wyparowaniu wody.) ~~wyparowany~~ ~~na parowniczce~~ ~~wodzie~~. Osad wyżarzony zwilża się węglanem amonowym i jeszcze raz mierznie wyżarza. Różnica, jaka się okazuje pomiędzy (ciężarem) wyparowanego osadu, a osadem w ten sposób wyżarzonym podaje prawie dokładnie ilość ciał organicznych zawartych w wodzie, wyżarzony zaś osad (wykazuje) ilość ciał mineralnych w stanie bezwodnym.

Jeżeli osad zawiera azotany, chlorek wapniowy albo chlorek magnowy, to przy powodowaniu (żarzeniu) ~~podprowadzeniu~~ tracą pewną część ciał mineralnych. (bowiem) Azotany redukują się od ciał organicznych, chlorek wapniowy i chlorek magnowy rozkładają się przy podparowaniu wody zawierającej CO_2 i utrzymują HCl przy suszeniu i żarzeniu. Obydwu błędów można uniknąć, jeżeli do wody doda się dokładnie o-z-n-a-c-z-o-n-ą ilość roztworu węglanu sodowego i potem (za pomocą) podparuje: ~~ujęcie~~: chlorek wapniowy i chlorek magnowy zamieniają się (wówczas) ~~powstają~~ we węglany z HCl i kwas azotowy z azotanów łączą się z sodą na odpowiednie sole.

2. Oznaczenie ciał ulleniających się (substancyi organicznej).

Ilość organicznych ciał obrachowana z (różnicy pomiędzy wysuszonym a) ~~wysuszonego~~ (wyżarzonym) osadem nie podaje jeszcze całej ilości ciał organicznych w wodzie się znajdujących, ponieważ woda zawiera jeszcze lotne organiczne ciała. Te (jakoteż inne) ciała organiczne łatwo rozkładowi ulegające, ~~jako też i inne~~ (wreszcie także inne) łatwo utleniające się połączenia mają wielki wpływ na smak i woń wody, dla tego przy ocenianiu dobroci wody jest rzeczą nader ważną ~~ocenić~~ określić je bliżej. Przy porównawczem ich oznaczeniu korzysta się z ich właściwości, że redukują sole w tlen zasobne, łatwo się rozkładające np: nadmanganian ~~cian~~ potasowy. ~~Tę własność przyjęli~~ Na tem oparli swoje metody Kubel i Schulze, które też są powszechnie ~~za podstawę do żywych metod, które do dziś cieszą się powszechnem wzięciem~~ używane. Przy metodzie Kubel'a zakwasza się badaną ciecz; przy metodzie Schulze'go dodaje się do niej ługu. ~~do cieczy badanej~~. Metoda Kubel'a jest więcej pojedyńczą i wydaje stalsze liczby — tylko przy badaniu wód zawierających większe ilości soli kuchennej otrzymuje się za wysokie wyniki (z powodu ~~spowodowane~~ wydzielenia się chloru —, podczas gdy ~~za pomocą~~ przy metody Schulze'go ciała organiczne dokładniej zamienione zostają na ciała mineralne.

a) W k-w-a-ś-n-y-m r-o-z-c-z-y-n-i-e. 100 cc. badanej wody odmierza się do kolbki, dodaje 5 cc. rozcieńczonego kwasu siarkowego (1 obj. do 3 obj.) i 10 cc. ~~albo taką ilość~~ 1/100 norm. rozczynu kameleonu (rozczyn Nr. 22), albo tylko taką ilość, że woda po zagotowaniu ma jeszcze barwę różową. ~~Ogrzewa się teraz wodę~~ Mieszaninę gotuje się ją przez 10 minut, rachując minuty od chwili, w której się woda zacznie gotować. Poczem dodaje się 10 cc. (~~raczej~~ albo taką samą ilość cc. jak rozczynu kameleonu) 1/100 norm. rozczynu kwasu szczawiowego (rozczyn Nr. 22), pozostawia przez kilka minut aby się rozpuściły wydzielone kłaczki nadtlenku manganezu i miareczkuje tak długo 1/100 norm. rozczynem kameleonu, dopóki nie wystąpi słabe różowe zabarwienie. Cała ilość spotrzebowanych cc. 1/100 norm. rozczynu kameleonu (po odjęciu od niej 10 cc dodanych przed zagotowaniem) ~~mniej 10 cc.~~ — albo jeżeli 10 cc.

1/100 norm. kameleonu nie odpowiadają dokładnie 10 cc. 1/100 norm. kwasu szczawiowego, ~~[illegible]~~ to mniej tyle cc. 1/100 norm. kameleonu, ile (cc. nadmanganianu) odpowiada (ilość zużytych) cc. 1/100 norm. kwasu szczawiowego — podaje liczbę cc. 1/100 norm. roztworu kameleonu spotrzebowanych ~~przy~~ dla 100 cc. wody.

b) W a-l-k-a-l-i-c-z-n-y-m r-o-z-c-z-y-n-i-e. Do 100 cc. wody dodaje się 0·5 cc. ługu sodowego (1 cz. ch. czystego $NaOH$ w 2 cz. H_2O), potem 10 cc. albo taką 1/100 norm. roztworu kameleonu, że ~~jest jeszcze różowo zabarwioną podczas gotowania~~ woda zagotowana w sposób powyżej podany jest jeszcze różowo zabarwioną. Zagotowaną ciecz ostudza się do 50–60° C., dolewa 5 cc. rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:3) i 10 cc. (wz. ~~taką samą ilość cc.~~ (tyle co roztworu kameleonu) 1/100 norm. roztworu kwasu szczawiowego i miareczkuje (wreszcie) również tym samym roztworem kameleonu aż do wystąpienia barwy różowej.

Od całej sumy cc. roztworu kameleonu odejmuje się taką ilość cc. kameleonu, jaka odpowiada 10 cc. 1/100 norm. kwasu szczawiowego a różnica (ztąd wynikająca) podaje dopiero ilość cc. 1/100 norm. roztworu kameleonu (zużytą przy badaniu) ~~potrzebną dla~~ 100 cc. wody. Liczba ta pomnożona przez 10 i przez 0·316 wskaże, wiele mgm. nadmanganianu potasowego potrzeba na litr badanej wody do utlenienia (w niej zawartych) łatwo się rozkładających ciał organicznych. Ta sama (pierwotna) liczba pomnożona przez 10 i (przez) 0·08 podaje ilość tlenu (wyrażoną) w mgm, potrzebnego do utlenienia ciał organicznych. Zgodziwszy się zaś z twierdzeniem Wood'a i Kubel'a, że 1 cz. nadmanganianu potasowego odpowiada 5 cz. organicznych ciał, to znaleziona ilość nadmanganianu potasowego pomnożona przez 5 poda nam ilość ciał organicznych.

Ostatnie to przypuszczenie nie jest dosyć uzasadnionem; chociaż te dwa pierwsze sposoby (oznaczania) ~~wyrażania~~ nie wyjaśniają zupełnie właściwości i natury ciał organicznych zawartych w wodzie, (to przecież) ~~chociaż~~ zyskuje się w ten sposób pewną podstawę do oceniania (ich) ilości

~~ciał organicznych w wodzie.~~

~~Nastawienie miareczki~~ (Mianowanie) cieczy (która się w zacienionem miejscu przechowuje) podanem jest przy rozczynach pod Nr. 22.

3. Oznaczenie kwasu azotowego.

a) Wykrycie jakościowe.

W tym celu przysposabia się najpierwej rozczyn difenylaminy: 2 gm. difenylaminy rozpuszcza się w 20 cc. rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:3), i do otrzymanego rozczynu dolewa się ch. cz. zgęsz. kwasu siarkowego aż do objętości 100 cc. ~~Oziębiony~~ Rozczyn ~~jest już gotowy~~ zaraz po oziębieniu nadaje się do robienia próby. Na 2 cc. tego rozczynu ~~znajdujące się~~ odmierzone do małej porcelanowej parowniczki wlewa się kroplami (ostrożnie aby nie zmięszać) 0·5 cc. wody. Jeżeli woda zawiera kwas azotowy, to albo natychmiast albo dopiero po pewnej chwili występują w cieczy prążki niebieskie; jeżeli to zjawisko nie wystąpi po 2–3 minutach, to ciecz należy zamięszać, a wtenczas choćby najlżejsze zabarwienie się cieczy na niebiesko, wykazuje jeszcze ślady kwasu. Przytem (koniecznie jednak) potrzeba takie same doświadczenie zrobić z wodą przekroploną, uwolnioną od kwasu azotowego przez ponowne przekroplenie jej ~~jeszcze raz~~ z małą ilością KOH.

b) Ilościowe oznaczenie.

I-l-o-ś-c-i-o-w-e o-z-n-a-c-z-e-n-i-e k-w-a-s-u a-z-o-t-o-w-e-g-o w pojedyńczy sposób przeprowadzić można α) według metody ~~redukcyjnej~~ r-e-d-u-k-c-y-j-n-e-j (Harcourt Siewert'a) lub według modyfikacyi pod. ~~poprawy~~ (przez autora; por. w dodatkach).

1 l. badanej wody podparowuje się szybko na parownicy bezpośrednio nad samym płomieniem do 50 cc. Pozostałość wlewa się do kolbki na 500–600 cc.,

szalkę spłukuje taką ilością wody przekroplonej, aby cała ilość ~~[illegible]~~ wody nie przenosiła 100 cc. Do kolbki wrzuca się laskę KOH (około 15 gm.) wlewa 75 cc. 90% wyskoku i wsypuje po 6–8 gm. pyłu cynkowego i żelaznego. Kolbkę zatyka się zatyczką kauczukową, w której otwór wkłada się zagiętą rurkę kulistą (jak przy przekraplaniu amoniaku) połączoną ~~[illegible]~~ z odbieralnikiem Peligot'a zawierającym 20 cc. 1/10 norm. kwasu siarkowego.

~~Dalej~~ W dalszym ciągu postępuje się w sposób podany na str. ~~159~~ i miareczkuje 1/10 norm. ługiem sodowym.

Spotrzebowana ilość cc. Na OH odjęta od 20 ~~cc.~~ podaje ilość cc. 1/10 norm. Na OH odpowiadającą ilości wywiązanego amoniaku z wody i ta liczba cc. spotrzebowanego 1/10 norm. ługu sodowego pomnożona przez ~~5·4~~ 5·4 podaje ilość kwasu azotowego (wyrażoną) w miligramach zawartą w 1 l wody.

β) P-r-z-e-p-r-o-w-a-d-z-e-n-i-e w t-l-e-n-e-k a-z-o-t-u. Według Schulze-Siemann'a kwas azotowy oznacza się w wodzie przez przeprowadzenie go w tlenek azotu działaniem HCl i chlorku żelazowego ~~Hg_2Cl_2~~ (i zmierzenie otrzymanego gazu ~~jego~~ objętości). Do doświadczenia służyć może przyrząd Wagner'a (str. ~~158~~). Siemann jednak przyrząd ten o tyle zmienił, że ~~w miejsce~~ rurkę lejkowatą zastąpił ~~znajduje się~~ zagiętą rurkę szklanną i połączył ją zapomocą ~~połączoną~~ węża ~~[illegible]~~ kauczukowego z drugą prostą rurką szklanną.

100–300 cc. badanej wody podparuwuje się ostrożnie na szalce aż do 50 cc. i spłukuje do kolbki a (fig. 17a, str. ~~158~~) wraz z wydzielonemi przez gotowanie węglanami ziem alkalicznych.

Azotany nie przechodzą w osad tworzący się podczas gotowania, dla tego

wystarcza (parownicę) opłukać kilka razy gorącą wodą przekroploną.

Kolbkę zatyka się korkiem podwójnie przedziurawionym, w jeden otwór wsuwa się rurkę lejkiem zakończoną, w drugi zaś rurkę (służącą) do odprowadzania gazu, przez lejek wlewa się małą ilość wody i kurek będący przy rurce lejkowatej zamyka w ten sposób, aby dolna część rurki aż po kurek napełnioną była wodą. Poczem otwiera się rurkę gaz odprowadzającą, wodę badaną dalej gotuje a do wanienki szklannej d nalewa się ługu sodowego, para wodna przechodzić więc musi przez ciecz alkaliczną. Po kilku minutach ściska się palcami przy c rurkę kauczukową. Skoro więc powietrze wydalone zupełnie zostanie przez parę wodną, ług wchodzi w rurkę jak do próżni i pod palcami czuć można (słabe) uderzenie. Wtedy wodę podgotowuje się jeszcze aż do 10 cc., rurkę gaz odprowadzającą (tęczy) się z rurką służącą do mierzenia gazu i przez lejek dolewa się 20 cc. prawie nasyconego roztworu chlorku żelazowego, potem dwa razy po małej ilości HCl, przestrzegając zawsze, aby rurka lejkowata nigdy zupełnie próżną nie była. Wreszcie ciecz gotuje się tak długo, dopóki zwiększa się objętość gazu.

Trafia się niekiedy, że podczas doświadczenia ustaje wywięzywanie się gazu, mimo że barwa chlorku żelazowego wykazuje (obecność) jeszcze znaczną ilości (tlenku azotu). Przez pewien podstęp można łatwo wypędzić i tę resztę gazu (do kolbki). W tym celu przerywa się doświadczenie, przy c zakłada się zaciskacz, płomień z pod kolbki usuwa i kolbkę oziębia. Skutkiem zmniejszenia się ciśnienia we wnętrzu kolbki uwolnionym zostaje rozpuszczony (jeszcze) w cieczy tlenek azotu, który po-

bez trudności
lem przez ponowne ogrzanie kolbki przepędzić można do rurki szklanej podziałkę opatrzonej.

Po zupełnem przepędzeniu błonki azotu, rurkę szklaną wstawia się do wysokiego cylindra szklannego (fig. 17 b, str. ~~259~~) napełnionego wodą o 15–18° C.

Po upływie 15–20 minut będzie się stałym ciepłomierzem ciepłotę wody i zapisuje bieżący stan barometru. Rurkę górny koniec rurki podziałkę opatrzonej bierze się przez papier lub suknо do ręki a to w celu uniknięcia rozgrzania rurki bez bezpośrednie uchwycenie jej ręką, wyjmuje się ją prostopadle z wody o tyle, aby poziom w rurce i na zewnątrz znajdował się w jej dowolnej wysokości i odczytuje objętość gazu, która sprowadza się do 0° i 760 mm. stanu barometrycznego według następującej formułki:

$$V_1 = \frac{V.(B-f).273}{760.(273+t)},$$

przyczem V_1 oznacza objętość przy 0° C. i 760 mm. stanu barometrycznego, V odczytaną objętość, B zaobserwowany stan barometru w mm., t ciepłotę wody w skopniech stustopniowego ciepłomierza i f prężność pary wodnej w mm. zależną od powyższej ciepłoty.

Następująca tablica podaje prężność pary wodnej w następujących ciepłotach:

ciepłota $= t$	prężność $= f$	ciepłota $= t$	prężność $= f$
10° C.	9·2 mm.	17° C.	14·4 mm.
11° "	9·8 "	18° "	15·3 "
12° "	10·5 "	19° "	16·3 "
13° "	11·2 "	20° "	17·4 "
14° "	11·9 "	21° "	18·5 "
15° "	12·7 "	22° "	19·7 "
16° "	13·5 "	23° "	20·9 "

Jeżeli ilość cc. błenku azotu wyrażona przez V, pomnoży się przez 2·413, to ~~mamy~~ ~~mnożymy się odpowiadającą im~~ ilość kwasu azotowego (N₂O₅) (w mm, zawartą w użytej do badania. ~~w wodzie~~

~~Aby się to~~ udanie się tego doświadczenia według tej metody ~~było potrzeba~~ zależy na tem, aby wszelkie ~~ślady~~ ślady powietrza ~~wydzielić~~ z przyrządu przez gotowanie cieczy; ~~ponieważ mamy tu~~ ilość śladów cieczy do robienia przemywowej musi ~~ilość błenku azotu była tutaj~~ być jak najmniejszą, ponieważ wydzielenie z kulki nawet małych ilości błenku azotu przychodzi z trudnością.

Kwas solny uwalnia się od powietrza przez ogrzanie ~~go na powietrzu~~ (na krótki czas) przed doświadczeniem.

4. Oznaczenie kwasu azotawego.

a) Jakościowe wykrycie.

Przy zwykłym rozbiorze wody ograniczamy się zazwyczaj do j-a-k-o-ś-c-i-o-w-e-g-o w-y-k-r-y-c-i-a kwasu azotawego i w tym celu postępujemy w następujący sposób:

około 100 cc. wody miesza się w wysokiem naczyniu szklanem z 1-2 cc. rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:3) i potem z 1 cc. bezbarwnego roztworu siarkanu metafenylendiaminy (5 gm. metafenylendiaminy miesza się z roz. kwasem siarkowym aż do słabo kwaśnego oddziaływania cieczy) i uzupełnia wodą do (1 l.); odpowiednio do tego, czy woda zawiera więcej lub mniej kwasu azotawego powstaje żółte lub żółtobrunatne nawet czerwonawe zabarwienie barwnika azotowego (Oxyamidoazobenzol = barwnik brunatny „Bismarck"). ~~Oddziaływanie~~ Próba przeprowadza (w powyżej opisany sposób tj. po zakwaszeniu wody kwasem siarkowym ~~się~~ jest zupełnie czuła ona na ogromnie małe ilości kwasu azotawego aż na sole żelazowe (aż do 10-20 mgm. na 1 l.), jeżeli by zaś one ~~zbyt zabarwiały wodę~~ wpływały na barwę wody, to dobrze

jest oddalić je przez dodanie małej ilości ługu sodowego i węglanu sodowego (przy twardych wodach), albo też kilku kropel rozczynu ałunu (przy miękkich wodach); osady ztąd powstałe zawierają ciała barwiące. Inna równie dobra i często używana metoda jest następująca: w 50-100 cc. wody rozpuszcza się kilka małych kryształków jodku potasowego, i dodaje 1 cc. świeżego klejku skrobiowego i potem 1-2 cc. rozcieńczonego kwasu siarkowego; jeżeli zaraz wystąpi silna niebieska barwa jodku skrobi, to kwasu azotawego jest bardzo wiele, jeżeli zabarwienie powstaje dopiero po kilku minutach, to woda zawiera tylko ślady kwasu. Wystąpienie barw pośrednich dozwala rozpoznać mniejsze lub większe ilości kwasu azotawego.

Zamiast jodku potasowego i rozczynu skrobiowego użyć można rozczynu skrobi z jodkiem cynku (rozczyn № 24).

Przy tem doświadczeniu potrzeba pamiętać, że organiczne ciała i sole żelazowe nie są bez wpływu, dalej że późniejsze wystąpienie reakcyi powodować mogą także i bakterye (po upływie 5 i więcej minut). Kämmerer zaproponował kwas octowy do zakwaszania w miejsce kwasu siarkowego, liczne jednak próby wykazały, że nie odpowiada celowi.

b) Ilościowe oznaczenie.

Kwas azotawy oznacza się i-l-o-ś-c-i-o-w-o za pomocą próby α) k-o-l-o-r-o-m-e-t-r-y-c-z-n-e-j. W tym celu przysposabia się normalny rozczyn kwasu azotawego i porównuje zabarwienie wywołane za dodaniem kleiku skrobi z jodkiem cynkowym albo metafenylendiaminy z zabarwieniem wody przeznaczonej do rozbioru, zawierającej taką samą ilość odczynnika.

Normalny roztwór kwasu azotowego przygotowuje się w następujący sposób, że 0·4053 gm. azotanu srebrowego (otrzymanego przez zmieszanie gorących roztw. roztworów azotanu srebrowego i azotanu potasowego, szybkie wymycie i wysuszenie osadu, a potem przez przekrystalizowanie z gorącej wody) rozpuszcza się w gorącej wodzie, dodaje 1 gm. chlorku sodowego i uzupełnia do 1 L. 100 cc. norm. roztworu rozcieńcza się wodą do 1 L. 1 cc. tak otrzymanego roztworu = 0·01 mgm. kwasu azotowego (N_2O_3).

Poznem przygotowuje się skalę (w ten sposób, że kilka) do (kolbek na 100 cc (0·25, 0·5, 1·0, 1·25 cc. itd. powyższego roztworu azotanu srebrowego, rozcieńcza się wodą, dodaje po 1 cc. roztworu metafenylodiaminy (metafenylen-dwuaminy) i dolewa wody aż po znak. Ciecze te wlewa się do jednakowych na 30 cm. wysokich a na 25 cm. szerokich cylindrów szklannych z białego szkła o płaskiem równem dnie, ustawia je na białej podkładce i na każdym cylindrze zapisuje ilość dodanego azotanu srebrowego. Barwa występuje po 20 minutach (tworzy się barwik brunatny „Bismarck") i pozostaje trwale (przez 24 godzin w razie jeżeli się szczelnie cylindry nakryje). W warstwach powyższego roztworu, na 16–18 cm. wysokich, bardzo łatwo rozpoznać można ten odcień zabarwienia jaki wytwarzają 0·003 – 0·030 mgm. N_2O_3 zawartych w 100 cc. wody.

Wreszcie Do 100 cc. badanej wody dodaje się 1 cc. kwasu siarkowego (1:3) i 1 cc. metafenylen-dwuaminy i powstałe stąd zabarwienie porównuje się z odcieniami barw skali. Jeżeli barwa powstająca w wodzie badanej jest za silna (np. początkowo czerwona), to wodę barwną należy odpowiednio rozcieńczać wodą przekropioną.

Przyjąwszy że 25 cc. badanej wody rozcieńczonemi zostały wodą prze-

kroplona wolną od kwasu azotowego do 100 cc. i miały odcień taki sam jak woda w skali z 1·25 cc. = 0·0125 mgm. N_2O_3, to ilość kwasu azotowego w badanej wodzie w 100 cc = 0·0125 × 4 = 0·05 mgm., czyli w 1 l. = 0·05 × 10 = 0·5 mgm.

Jeżeli wody do rozbioru przeznaczone są zabarwione, to należy je pierwej odbarwić, a mianowicie twarde wody przez dodanie rozczynu sody (1:3) i ługu sodowego (1:2), miękkie wody przez dodanie kilku kropel rozczynu ałunowego. I tak np: 285 cc. wody miesza się z 10 cc rozczynu sodowego i z 5 cc. ługu sodowego, po odstaniu przesącza ~~się~~ po znak do kolbki na 100 cc., w której znajduje się już 5 cc. kwasu siarkowego. Zawartość kolbki odpowiada 90 cc. (dokładnie 90·25) nierozcieńczonej wody. Poczem przelewa się do cylindra dodaje 1 cc. rozczynu metafenylendiaminy, kłóci i porównywa powstałą barwę ze skalą jak powyżej.

Jeżeli ~~mimo to~~ po strąceniu woda jest jeszcze słabo zabarwiona, to odcień barwy, porównuje się z skalą przed dodaniem metafenylendiaminy i zapisuje go np: 0·0025, jeżeli naturalny odcień barwy wody równy jest temu odcieniowi, jaki przedstawia woda z 0·0025 mgm N_2O_3 w 100 cc. Poczem dodaje się 1 cc. metafenylendiaminy, miesza dokładnie i porównywa znowu z odcieniami skali. Przyjąwszy że odcień barwy zgadza się teraz z wodą zawierającą 0·03 mgm N_2O_3 w 100 cc., to 1 l wody zawiera kwasu azotawego

$$[(0{\cdot}03 - 0{\cdot}0025) \times \frac{1000}{90} =]\ 0{\cdot}305 \text{ mgm.}$$

Zamiast metafenylendiaminy użyć można (według Trommsdorff'a) kleiku skrobi z jodkiem ~~wyskokowym~~ skrobiowym (rozczyn 24 przy końcu). Rozczyn ten wykazuje jako minimum 0·01 mgm N_2O_3 na 100 cc.; ~~przy~~ jeżeli woda zawiera ilości większe ~~nad~~ od 0·04 mgm.

N_2O_3 ~~na~~ w 100 cc, należy ~~wodę~~ ją odpowiednio rozcieńczyć.

Metafenylendiamina wykazuje jako minimum (według Tiemann'a) jeszcze 0·003 mgm. N_2O_3; przy większej ilości po nad 0·030 mgm. N_2O_3 należy wodę odpowiednio rozcieńczać. Odcienie zaś barw dobrze rozróżnić można jeszcze przy ilościach wyższych lub niższych od 0·002 mgm. N_2O_3.

β) Według Kubel'a o-d-m-i-a-r-e-c-z-k-o-w-a-ć można k-w-a-s a-z-o-t-a-w-y także 1/100 norm. rozczynem kameleonu (0·315 gm. na 1 l.) w wodach bezbarwnych, zawierających tylko małe ilości ciał organicznych a znaczniejsze ilości kwasu azotawego. W tym celu przysposabia się 1/100 rozczyn kameleonu jak powyżej i 2/100 rozczynu siarkanu żelaza i amonu (1·9604 × 2 = 3·9208 grm. w 1 l wody); przy dokładnem nastawieniu miareczki 10 cc. ostatniego rozczynu = 10 cc. 1/100 rozczynu kameleonu; 1 cc. ~~tego~~ rozczynu kameleonu odpowiada 0·19 mgm. kwasu azotawego.

100 cc. badanej wody zawierającej azotyny miesza się z nadmiarem 1/100 rozczynu kameleonu (5, 10 cc. lub więcej) i zakwasza 5 cc. rozc. kwasu siarkowego (1:3). Poczem dolewa się taką samą ilość cc. rozczynu siarkanu żelaza i amonu, ~~albo taką ilość, któraby odpowiadała ilości cc. rozczynu kameleonu~~ i miareczkuje potem aż do wystąpienia barwy czerwonej.

Jeżeli od całej ilości cc. rozczynu kameleonu odejmie się tę ilość cc, która spotrzebowaną była do utlenienia rozczynu siarkanu żelaza i amonu i pomnoży różnicę przez 0·19, to otrzymuje się ilość kwasu azotawego w mm. zawartą w 100 cc wody.

~~Jeżeli~~ Gdy ogółem potrzeba było ~~w całości~~ 10 + 2·4 cc. rozczynu kameleonu a ~~jeżeli~~ jeżeli

10 cc. rozczynu siarkanu żelaza i amonu = 9·9 cc. rozczynu kameleonu, to:

(10 + 2·4 = 12·4 − 9·9 =) 2·5 cc. 1/100 rozczynu kameleonu zużyto do utlenienia kwasu azotawego, zatem w 100 cc (ilość jego wynosi (2·5 × 0·19 =) 0·475 mgm ~~czyli~~ a) w 1 l (0·475 × 10 =) 4·75 mgm N_2O_3.

5. Wykrycie amoniaku.

Wykrywa się go zazwyczaj tylko jakościowo a) ilość jego ocenia według natężenia barwy cieczy.

100 cc. wody miesza się z 1/2 cc. ługu sodowego i 1 cc rozczynu węglanu sodowego, pozostawia do odstania w przestrzeni NH_3 nie zawierającej i ciesz ~~nad~~ osadem stojącą miesza się z odczynnikiem Nessler'a — alkalicznym rozczynem jodku rtęciowego. Według tego czy powstanie tylko słabo żółte albo też czerwono brunatne zabarwienie lub nawet czerwono brunatny osad ~~[illegible]~~ ocenia się, że badana woda zawiera mniejsze lub większe ilości NH_3. Przysposobienie odczynnika Nessler'a podanem jest poniżej przy rozczynach pod N 25.

Ilościowe oznaczenie NH_3 podanem jest niżej przy brudnych wodach.

6. Oznaczenie chloru.

100 cc. wody miesza się z 1 cc. rozczynu obojętnego chromianu potasowego i tak długo miareczkuje 1/10 norm. rozczynem srebrowym aż 1 czerwonawą 6 barwę 7 przybierze 5 początkowo 2 biały 3 osad 4 (przez 8 wydzielanie się chromianu srebrowego).

1 cc. 1/10 norm. rozczynu srebrowego odpowiada 0·00354 gm. chloru albo 0·00584 gm. chlorku srebrowego.

Nienależy jednak znalezionej ilości chloru obrachowywać zawsze na chlorek sodowy, ponieważ chlor znajdujący się ~~nie rzadko pochodzić może~~ w wodzie należeć może do ~~od~~ chlorku wapniowego.

7. Oznaczenie kwasu siarkowego.

200 cc. wody zakwasza się małą ilością HCl, ogrzewa do wrzenia i dolewa 10–20 cc. wrzącego roztworu chlorku barowego.

Ciecz ~~za~~gotu~~wa~~je się jeszcze przez parę minut ~~pewien czas~~, pozostawia przez pewien czas w ciepłem miejscu albo na łaźni wodnej, aby się osad odstał i przesącza przez szwedzką bibułę. Osad wymyty gorącą wodą wysusza się, potem spala w odważonym tygielku platynowym, wyżarza i odważa nakoniec. Z ilości siarkanu barowego wynajduje się ilość kwasu siarkowego przez pomnożenie przez 0·343.

8. Oznaczenie żelaza, glinu, wapna i magnezyi.

Jeżeli woda zawiera większe ilości próchniczanu żelaza lub glinu, co łatwo rozpoznać można po barwie albo smaku wody, to podparuwuje się większą jej ilość np. 0·5 lub 1 l. z małą ilością HCl i z kilku kryształami chloranu potasowego do 100 cc., dolewa NH_3 aż do słabego oddziaływania alkalicznego i ogrzewa tak długo do wrzenia, aż zniknie woń NH_3. Utworzony osad zbiera się na sączku z szwedzkiej bibuły, wymywa gorącą wodą, suszy, żarzy i odważa jako tlenek żelaza + tlenek glinu.

Odsącz albo, jeżeli go jest za dużo, nową ilość wody, mianowicie 200 cc. wody zakwasza się 10 cc. HCl, uwalnia od żelaza i glinu w powyższy sposób, ogrzewa aż do słabego wrzenia, dodaje małą ilość NH_3 i potem szczawianu amonowego, zagotuwuje przez pewien czas i pozostawia na łaźni wodnej aż do odstania się osadu. Po upływie kilku godzin odsącza się szczawian wapniowy, wymywa go gorącą wodą, suszy, spopiela, wyżarza przez 10 minut nad mieszkiem, aby szczawian wapniowy zmienić w węglan wapniowy i wreszcie odważa jako węglan wapniowy.

Przesącz od wapna podporuwuje się (w razie) jeżeli objętość cieczy przez częste wymywanie zanadto się zwiększyła, ostudza i dodaje fosforanu sodowego i NH_3. Przez dłuższe, silne wymięszanie cieczy, w razie potrzeby przez tarcie ścian pręcikiem powstaje zazwyczaj ziarnisty krystaliczny osad fosforanu magnowo-amonowego, który po upływie kilku godzin i po odstaniu się przesącza się przez szwedzką bibułę, suszy, spopiela w tygielku platynowym, żarzy nad mieszkiem i odważa po oziębieniu jako pyrofosforan magnowy. Znaleziona ilość pomnożona przez 0·36 podaje ilość magnezyi zawartej w wodzie.

9. Oznaczenie wapna.

Wapno oznaczyć można (jeszcze) za pomocą innej pojedyńczej metody:

100 cc. wody mięsza się z 25 cc. (wody bardzo twarde z 50 cc.) 1/10 norm. roztworu kwasu szczawiowego (6·3 gm krystalicznego kwasu szczawiowego w 1 l.) i małą ilością NH_3 i ogrzewa do wrzenia. Po zupełnem oziębieniu spłukuje się całą ciecz do kolbki na 200 cc. (całego osadu nie ma potrzeby spłukiwać), dolewa wody po znak (do 200 cc.) i przesącza przez suchy sączek do suchego naczynia, dolewając napowrót na sączek początkowo przechodzącą mętną ciecz. (Poczem) 100 cc. przesączu ogrzewa się ~~po-~~ ~~tem~~ i miareczkuje 1/10 norm. roztworem kameleonu aż do słabo różowego zabarwienia się cieczy. Ilość zużytych do tego cc. roztworu kameleonu odejmuje się od 25 wz. 50, resztę mnoży się przez 2 a potem przez 0·0028 i przez 10 a wypadkowa poda nam ilość wapna (CaO) zawartą w 1 l wody.

10. Oznaczenie twardości.

Twardość wody zależy od ilości soli wapniowych i magnowych (w niej) rozpuszczonych. ~~w wodzie~~. Jeżeli się (ilości ich) nie chce oznaczać ~~ich~~ według sposobu powyżej opisanego, to ~~posłużyć~~

~~się można metodą oznaczania twardości wody~~ we wypadku, gdy rozchodzi się o ocenienie wody używanej do kotłów lub do innych celów technicznych (można oznaczyć jej twardość za pomocą odpowiedniej metody). Metoda ta polega na tem, że do badanej wody dodaje się roztworu mydła, przez co alkalia połączone z kwasami tłuszczowemi zamieniają się z solami wapniowemi i magnowemi na nierozpuszczalne tłuszczowe sole magnowe i wapniowe i na odpowiednie sole alkaliczne. Koniec oddziaływania, zatem nadmiar roztworu mydlanego rozpoznaje się po trwale pozostającej, przez kłócenie wywołanej pianie.

Jest znaną rzeczą, że twarda woda miękką się staje przez zagotowanie czyli, że przez gotowanie sole wapniowe i magnowe i to tylko te, które są rozpuszczone jako dwuwęglany, wydzielają się jako węglany. Twardość wody niegotowanej zowie się o-g-ó-l-n-ą czyli c-a-ł-ą t-w-a-r-d-o-ś-c-i-ą, sole przez gotowanie wydzielone są powodem t-w-a-r-d-o-ś-c-i ~~t-w-a-~~ c-h-w-i-l-o-w-e-j czyli p-r-z-e-j-ś-c-i-o-w-e-j a rozpuszczone jeszcze sole wapniowe i magnowe (siarkany, azotany, chlorki) tworzą t-w-a-r-d-o-ś-ć t-r-w-a-ł-ą czyli s-t-a-ł-ą.

a) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-a-ł-e-j t-w-a-r-d-o-ś-c-i.

Najpierwej należy ~~ustanowić miareczkę~~ nastawić roztwór mydlany na roztwór soli wapniowej i to najlepiej na ~~oznaczony~~ o znanej zawartości gipsu roztwór gipsowy, a mianowicie w następujący sposób:

w tym celu przysposabia się ~~najpierwej~~ nasycony roztwór gipsu dokładnie przy 14° C. albo przy 20° C. 145 cc. roztworu pierwszego albo 142 cc. roztworu drugiego uzupełnia się wodą przekroploną do 1 l., w ten sposób więc 100 cc. tego roztworu zawierają dokładnie taką ilość gipsu, ~~że ta~~ która odpowiada 0·012 gm. CaO = 12° twardości. Roztwór mydlany powinien być tak przygotowany, ~~że~~ aby 45 cc. jego odpowiadały dokładnie 100 cc. wzmian-

kowanego roztworu gipsowego czyli czyli 12° twardości. Przysposobienie roztworu mydła podane jest pomiędzy roztworami pod N 26.

~~Przeprowadzenie tego~~ Doświadczenia samo przeprowadza się w sposób ~~jest~~ następujący:

100 cc. badanej wody – albo 10 cc ~~jej~~ i 90 cc. wody przekroplonej jeżeli się przypuszcza, że woda jest bardzo twardą – wlewa się do flaszki na 200 cc. i dolewa ~~się~~ początkowo większą ilość, potem po 1 cc. lub po ½ cc. nakoniec kroplami roztworu mydlanego, aż po silnem kłóceniu (z góry na dół) zatkanej flaszki nie utworzy się zbita delikatna piana, która nie będzie ~~opadać~~ znikać lecz pozostanie bez zmiany na powierzchni przynajmniej przez 5 minut. Ilość spotrzebowanego roztworu mydlanego nie powinna przekraczać 45 cc. ~~lecz trzymać się w przybliżeniu tej liczby~~. Jeżeli zatem przy tem rozcieńczeniu wody za twardą uznanej zużyliśmy mniej roztworu mydlanego, to po tej próbie wstępnej, zamiast 10 bierze się 20, 25 albo 50 cc. wody i rozcieńcza je przekroploną wodą do 100 cc., tak, aby w przybliżeniu zużyć 45 cc. roztworu mydła. Ilość cc. roztworu mydlanego mnoży się potem przez liczbę rozcieńczenia i wyszukuje stopnie twardości w ~~obok podanej~~ tablicy poniżej przytoczonej.

Stopnie twardości obrachować także można ze znalezionych ilości wapna i magnezyi, przez przerachowanie magnezyi na wapno mnożąc ją przez 1·4 i przez dodanie tej ~~ilości~~ liczby do ilości wapna. Jedną część tak obrachowanego wapna ustanawia się potem dla 100 000 części wody czyli 1 mgm. dla 100 cc. jako 1° twardości, albo, co na jedno wychodzi, jeżeli się znalezione mgm. dla 1 l podzieli przez 10; np. jeżeli znaleźliśmy 121·4 mg. Ca O i 7·8 mgm. Mg O ~~dla~~ w 1 l, to twardość wody wynosi:

$$\frac{121\cdot4+(7\cdot8\times1\cdot4)}{10}=\frac{132\cdot3}{10}=13\cdot2^{0}.$$

b) O-k-r-e-ś-l-e-n-i-e s-i-l-y T-w-a-r-d-o-ś-c-i.

300 albo 500 cc. wody gotuje się co najmniej przez ½ godziny w obszernej kolbie, przyczem wyparowaną wodę uzupełnia się od czasu do czasu wodą przechropłonę. Oziębioną wodę przegotowaną wlewa się do kolby na 300 lub na 500 cc. uzupełnia wodą przechropłoną po znaku, miesza należycie i przesącza przez suchy fałdowany sączek. 100 cc. przesączu (wyk. 50 cc. przesączu i 50 cc. wody przechropłonej) miareczkuje się w powyższy sposób roztworem mydlanym.

Stopnie podane na powyżej umieszczonej tablicy są niemieckiemi stopniami twardości i wyrażają taką samą ilość s-i-l-n-i-k-u w-a-p-n-i-o-w-e-g-o zawartą w 100000 cz. wody. We Francyi pod stopniami twardości rozumieją jednostki w-ę-g-l-a-n-u w-a-p-n-i-o-w-e-g-o zawartego w 100000 wody. Francuskie stopnie można zamienić na niemieckie przez pomnożenie pierwszych ~~liczby~~ przez 0·56.

cc roztworu mydlanego	Stopnie twardości	Różnica	cc. roztworu mydlanego	Stopnie twardości	Różnica.
1·4	0	—	24	5·87	0·24
2	0·15	0·15	25	6·15	0·28
3.	0·40	0·25	26	6·43	0·28
4.	0·65	0·25	27	6·71	0·28
5	0·90	0·25	28	6·99	0·28
6.	1·15	0·25	29	7·27	0·28
7.	1·40	0·25	30	7·55	0·28
8	1·65	0·25	31	7·83	0·28
9	1·90	0·26	32	8·12	0·29
10	2·16	0·26	33	8·41	0·29
11	2·42	0·26	34	8·70	0·29
12	2·68	0·26	35	8·99	0·29
13	2·94	0·26	36	9·28	0·29
14	3·20	0·26	37	9·57	0·29
15	3·46	0·26	38	9·87	0·30
16	3·72	0·26	39	10·17	0·30
17	3·98	0·27.	40	10·47	0·30
18	4·25	0·27	41	10·77	0·30
19	4·52	0·27	42	11·07	0·30
20	4·79	0·27	43	11·38	0·31
21	5·06	0·27	44	11·69	0·31
22	5·33	0·27	45	12·00	0·31
23	560	0·27			

II. Oznaczenie całego kwasu węglowego.

W celu oznaczenia całej ilości kwasu węglowego, zatem wolnego, na pół połączonego i z zasadami połączonego kwasu węglowego dodaje się do badanej wody przesączonej wody wapiennej, odstawia na 24 godzin i z osadu zebranego wydziela się kwas węglowy HCl, ~~chwyta~~ zbiera go w przyrządzie potasowym Liebig'a albo Geissler'a i wreszcie odważa (zestawienie ~~przyrządu~~ patrz poniżej). Jeżeli woda zawiera węglany alkaliczne, to dobrze jest dodać pierwej małą ilość chlorku wapiennego. Przy czystych wodach osad węglanu wapniowego można odsączyć, wymyć szybko wrzącą wodą, rozpuścić w kwasie octowym, otrzymany roztwór strącić szczawianem amonowym i z odważonej ilości wapna obrachować kwas węglowy przez pomnożenie liczbą 0·735.

Najlepiej jednak postąpić w następujący sposób: 250 cc. badanej wody wlewa się do kolbki na 0·5 l. i dolewa 250 cc. nasyconej i przesączonej wody wapiennej, do której dodaje się pierwej małą ilość chlorku wapniowego.

Nasyconą wodę wapienną przysposabia się w ten sposób, że czyste palone wapno gasi się na łaźni wodnej, otrzymane mleko wapienne rozcieńcza się zimną wodą, tak aby jeszcze część wodnika wapniowego pozostała nierozpuszczoną.

Taką wodę wapienną przesącza się wprost do kolbki na 500 cc. aż po znak. Ciecze miesza się, odstawia ~~się~~ na pewien czas, aż odstoi się ziarnisty osad, potem szybko przesącza przez fałdowany sączek. Sączek bez wymywania wkłada się do kolbki napowrót i łączy ją z przyrządem (zestawionym poprzednio) ~~prócz kolbki do wywięzywania kwasu węglowego~~. Za dodaniem kwasu solnego uwalnia się kwas węglowy, który chwyta się w przyrządzie potasowym Liebig'a i potem odważa.

Uw. Przyrząd do oznaczania kwasu węglowego zestawia się w ten sam sposób

jak do rozbioru pierwiastkowego. W kolbie, w której ~~przeprowadza~~ uskutecznia się rozkład węglanu wapniowego, umieszcza się zatyczkę kauczukową mającą dwa otwory. W jeden otwór wsuwa się kulistą rurkę lejkowatą, w której znajduje się HCl. Rurkę tę łączy się dalej z rurką szklanną zagiętą pod kątem prostym i dalej za pomocą rurki kauczukowej z przyrządem potasowym, w celu przytrzymania CO_2 przy przeprowadzaniu powietrza. W drugi otwór wkłada się rurkę szklanną zagiętą pod kątem prostym i łączy ją z 4 U=rurkami, z których 1. zawiera małą ilość $CaCl_2$ na samem przegięciu, 2. chlorek wapniowy, 3. pumeks z siarkanem miedziowym, 4. znowu chlorek wapniowy. N 1. zatrzymuje wywiązującą i znowu zgęszczającą się parę wodną, N 2. i 4. pochłaniają jeszcze resztki wody, N 3. zaś przytrzymuje ~~uwolniony~~ ulatniający się gaz kwasu solnego. Bezwodny chlorek wapniowy otrzymuje się w stanie obojętnym najłatwiej przez podparowywanie roztworu chlorku wapniowego z małą ilością salmiaku. Pumeks z siarkanem miedziowym przysposabia się ~~jeżeli się~~ przez zagotowanie kawałeczków pumeksu ~~gotuje~~ w roztworze siarkanu miedziowego aż do wypędzenia powietrza, które potem się suszy i nakoniec ogrzewa w celu odwodnienia siarkanu miedziowego znajdującego się w porach ~~pro~~ pumeksu.

Z 4. U=rurką łączy się dopiero przyrząd potasowy służący do przytrzymania kwasu węglowego, ~~dalej~~ wreszcie z flaszką do opłukiwania ~~i z aspiratorem~~ zawierającą zgęsz. kwas siarkowy i nakoniec z aspiratorem.

12. Oznaczenie wolnego i w pół połączonego kwasu węglowego.

Ilości ich można ~~je~~ bardzo łatwo w przybliżeniu oznaczyć, jeżeli z przesączu otrzymanego po strąceniu kwasu węglowego wodą wapienną odmierzy się pewną ~~jego~~ krotną część np. 50 albo 100 cc. i wymiareczkuje ~~się je~~ osobno w tym celu ~~wymiareczkowanym~~ mianowanym kwasem szczawiowym. W tym wypadku jednak należy naturalnie odmiareczkować dodany do badanej

wody roztworu wapniowy, aby wiedzieć, wiele wodnika wapniowego znajduje się w 250 cc. wody wapiennej. Różnica wypadająca między temi dwoma miareczkowaniami podaje ilość wodnika wapniowego z strąconego przez CO_2, jakoteż ilość wolnego i na pół połączonego kwasu węglowego. Jeżeli roztwór kwasu szczawiowego przyspособi się w ten sposób, że 2·8636 gm. krystalicznego suchego kwasu szczawiowego rozpuści się na 1 l., to każde cc. roztworu kwasu szczawiowego odpowiada 1 mgm. CO_2 i różnica pomiędzy obu miareczkowaniami wody wapiennej przed dodaniem i po przesączeniu, wyrażona w cc., podaje także zarazem ilość CO_2 w mgm. Jako wskaźnika najlepiej używać fenolftaleiny.

Inny również bardzo pojedyńczy (a podobny do poprzedniej) ~~[illegible]~~ Pettenkofera metodę poleca Pettenkofer.

Do badanej wody dodaje się oznaczoną ilość wody barytowej, której miano nastawia się powyżej podanym roztworem kwasu szczawiowego, który i ~~[illegible]~~ miareczkuje ~~[illegible]~~ kwasem szczawiowym, pozostałą (a) CO_2 niepołączoną ilość wody barytowej. Różnica pomiędzy ilością spotrzebowanych cc. kwasu szczawiowego podaje w mgm. ilość wolnego i na pół połączonego CO_2.

Przy tem doświadczeniu należy pamiętać, że (węglany alkaliczne zawarte) w wodzie przemieniają się łatwo podczas miareczkowania (ciepły) kwasem szczawiowym na szczawiany alkaliów a węglan barowy na dwuwęglan barowy, (wskutek tego) można by znaleść na wielką ilość na pół połączonego CO_2. W celu uniknięcia tego (dodaje) się przed dodaniem wody barytowej (roztworu) małą ilość chlorku barowego, który z węglanami alkaliów zamienia się na chlorki alkaliów i węglan barowy. Jeżeli przez to (zawiera woda) stosunko-

wo większe ilości węglanu magnowego, to wodnik barowy zmienia się z nim na węglan barowy i nierozpuszczalny wodnik magnowy, która to okoliczność była (by znowu) przyczyną wynalezienia większej ilości wolnego i na pół połączonego CO_2; aby więc przeszkodzić wydzielaniu się wodnika magnowego należy według Pettenkofer'a dodać nasyconego roztworu chlorku amonowego. Nasycony jednak roztwór chlorku amonowego przytrzymuje, jak to Wolffhügel udowodnił, małe ilości węglanu wapniowego w roztworze, podczas gdy z drugiej strony, jak to Trillich udowodnił, zaproponowany przez Wolffhügel'a słaby roztwór chlorku amonowego nie wstrzymuje strącenia się wodnika magnowego. Trillich zatem proponuje, aby nie dodawać roztworu chlorku amonowego, aby ilość magnezyi zawartą w wodzie oznaczyć (na) wagę ilości CO_2 odpowiadającą Henkowi magnowemu dojść do ilości CO_2 znalezionej przy tem doświadczeniu.

Doświadczenie to przeprowadza się w następujący sposób: 100 cc. badanej wody miesza się w kolbie szczelnie zatkać się dającej na 200 cc. z 5 cc. roztworu chlorku barowego 1:10 i z 45 cc. niaweczkowanej wody barowej, dobrze kłóci i pozostawia przez 12 godzin. Z czystej nad osadem stojącej cieczy ściąga się pipetą dwa razy po 50 cc. i miareczkuje je powyższym roztworem kwasu szczawiowego (z 3636 gm. w 1 L) z dodaniem fenolftaleiny jako wskaźnika. Od użytej liczby cc. roztworu kwasu szczawiowego odejmuje się ilość cc. spotrzebowanych do wymiareczkowania 45 cc. wody barytowej a pozostała reszta podaje w mgm. ilość CO_2 zawartego w wodzie; od tej ilości odejmuje się jeszcze ilość CO_2 odpowiadającą zawartemu w wodzie Henkowi magnowemu.

W celu j-a-k-o-ś-c-i-o-w-e-g-o wykrycia w-o-l-n-e-g-o CO_2 rozpuszcza

się 1 cz. kwasu rozolowego w 500 cz. 80% wyskoku, dodaje małą ilość wodorotlenku barowego aż do chwili gdy ciecz zacznie przybierać barwę czerwonawą (i z tak przysposobionego rozczynu dolewa) (0·5 cc ~~tego rozczynu dodaje~~ ~~się~~ do 50 cc. badanej wody. W razie obecności wolnego kwasu węglowego ciecz odbarwia się albo żółknieje, czerwienieje zaś w razie obecności tylko dwuwęglanów.

13. Oznaczenie tlenu rozpuszczonego w wodzie.

W celu oznaczenia tlenu rozpuszczonego w wodzie przytaczam sposób polecany przez L. W. Winkler'a. Od innych metod (Tiemann'a, Bunsen'a, Mohr'a, Schützenberger'a) wyszczególnia się on swą pojedyńczością, łatwością jako też tem, że daje pewne wyniki.

Z-a-s-a-d-a m-e-t-o-d-y: wodnik manganezawy w obecności alkali utlenionym zostaje przez tlen na wodnik manganezowy, który przez HCl przeprowadzony w chlorek manganezowy rozpada się zaraz na chlorek manganezawy i na chlor; ostatni zaś wydziela z jodku potasowego jod, który odmiareczkuwuje się potem rozczynem tiosiarkanu sodowego (podsiarczynu sodowego).

Do tego doświadczenia potrzeba następujących odczynników:

1. Rozczyn chlorku manganezawego przysposobiony przez rozpuszczenie 80 gm. chlorku manganezawego ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) w takiej ilości wody, że rozczyn wynosi 100 cc.

2. Rozczyn ługu sodowego zawierający jodek potasowy. W 100 cc. ~~12/1~~ ~~rozy~~ 12/1 *) normalnego rozczynu ługu sodowego, wolnego od azotynów, rozpuszcza się 15 gm. jodku potasowego.

3. 1/100 norm. rozczyn podsiarczynu sodowego (2·4764 gm podsiarczynu sodowego na 1 l. wody). Rozczyn ten nie potrzebuje być 1/100 normalnym, lecz tylko musi być do-

*) przypisek dla zecera: 12/1 - normal. itd.

kładnie nastawionym na czysty jod, (co się sprawdza przez 2-3 razowe miareczkowanie) pewnej ilości jodu rozpuszczonego w jodku potasowym (0·05 – 0·10 jodu.)

Jeżeli zaś rozczyn jest dokładnie 1/100 normalnym, to 1 cc. jego = 0·001265 gm. jodu = (0·055825 cc. tlenu (przy 0° i 760 mm. ciśnienia).

4. Klejek skrobi (rozczyn N 24).

5. Czysty dymiący kwas solny.

Oznaczenie przeprowadza się w grubych, szlufowane zatyczki mających flaszkach na 250 cc (o dokładnie wymierzonej pojemności). (Do takiej flaszki nalewa się pełno wody zapomocą lewarka.) Poczem natychmiast za pomocą pipety wyciągniętej w wązką i długą szyjkę o zawartości 1 cc., sięgającej aż do dna flaszki wlewa się najpierwej (0·5 cc. rozczynu wodnika sodowego z jodkiem potasowym, potem 0·5 cc. rozczynu chlorku manganezowego i szybko flaszkę zatyka; zachowując przytem tę ostrożność, aby do flaszki nie dostały się bańki powietrzne. Tę zaś ilość cc, która z flaszki podczas tego wypłynie, uwzględnia się w dalszym ciągu przy obrachunku. Flaszkę obraca się kilka razy, aby ciecze w niej zawarte zmięszać. Po zupełnem odstaniu się osadu otwiera się flaszkę bez poruszenia osadu i dolewa z pipety w długą rurkę wyciągniętej 5 cc. dymiącego HCl na dno flaszki, flaszkę znowu zatyka i treść jej mięsza dokładnie. Ilości cieczy, która teraz wypłynie, nie potrzeba już uwzględniać. Osad rozpuszcza się szybko. Poczem ciecz spłukuje się ilościowo do kubka szklannego i po dodaniu kleiku skrobi miareczkuje rozczynem podsiarczynu sodowego. Z ilości spotrzebowanych cc podsiarczynu sodowego obrachuwuje się ilość tlenu.

Jeżeli we flaszce służącej do oznaczenia mieści się 256 cc, zatem

po dodaniu 0·5 c.c. wodnika sodowego i 0·5 c.c. rozzrynu chlorku manganezowego tylko 255 c.c. i jeżeli do wymiareczkowania potrzeba było 31·4 c.c. 1/100 norm. rozzrynu podsiarczynu sodowego, to ilość tlenu = (0·00582 5 × 31·4 =) 1·752 g czyli w 1 l. = ($\frac{1{\cdot}752\,g \times 1000}{255}$ =) 6·87 c.c.

W razie obecności azotynów oznaczenie tlenu przeprowadzić potrzeba w cokolwiek zmieniony sposób, ponieważ przy działaniu kwasu azotowego na jodek wodu obok wolnego jodu powstaje tlenek azotu, który o tyle przy miareczkowaniu jodu szkodzić może, że przenosi tlen z powietrza na jodek wodu. —

Aby usunąć szkodliwy wpływ kwasu azotowego, potrzeba to oznaczenie o tyle zmienić, aby kwas azotawy utlenić na kwas azotowy. Co osiągnąć można, jeżeli się jodek potasowy dodaje do cieczy dopiero po zakwaszeniu jej kwasem solnym. —

Chlor uwolniony z chlorku manganezowego przez zakwaszenie utlenia kwas azotawy na kwas azotowy, jakoteż częściowo ciała organiczne w wodzie zawarte. Aby więc wynaleźć ilość tlenu utraconą w ten sposób, potrzeba przeprowadzić poprawkę. Wysokości tej poprawki dochodzi się, jeżeli się odmierzoną ilość wody (w której wykrywa się ilość tlenu) zmięsza z nadmiarem rozzrynu chlorku manganezowego i potem oznaczy ilość zawartego czynnego chloru. —

Jeżeli zatem w wodzie zawierającej azotyny oznaczać potrzeba tlen, to do doświadczenia bierze się rozzrynu ługu sodowego niezawierającego jodku potasowego. Dalszy sposób postępowania jest opisany powyżej, do zakwaszenia potrzeba jednak użyć podwójnej ilości HCl. Po zmięszaniu cieczy poczekać należy 2–3 minut i po upływie tego czasu dodać dopiero jodek potasowy. Do poprawki potrzebny ilość rozzrynu chlorku manganezowego przysposabia się przed samem użyciem i to w następujący sposób: do 0·5 l wody przekroplonej dodaje się

1 c.c. czystego rozczynu wodnika sodowego (nierawierającego KJ), potem dopiero 5-10 kropel rozczynu chlorku manganerawego. Po zmięszaniu dolewa się do cieczy tyle HCl, aby się osad rozpuścił. Dobrze jest jednak dodać już do zakwaszonej cieczy jeszcze kilka gram krystalicznego chlorku manganerowego, albowiem później do rozpuszczenia osadu potrzeba mniejszej ilości kwasu solnego.-

Z tego rozczynu manganerawego odmierza się dwa razy po 100 c.c. Jedne 100 c.c. rozcieńcza się 100 c.c. przekropionej wody, do drugich 100 c.c. dodaje się 100 c.c. badanej wody.-

Po upływie dwóch minut dodaje się do obu cieczy jodku potasowego i oznacza wydzielony jod tym samym rozczynem podsiarczynu, za pomocą którego oznaczony był tlen. Z różnicy w obu wypadkach spotrzebowanego rozczynu podsiarczynu wynika wysokość poprawki dla 100 c.c. wody. Według tego więc obrachowuje się później wysokość poprawki dla ilości wody użytej do oznaczania tlenu i dodaje ją do ilości rozczynu podsiarczynu z użytego przytem oznaczaniu.-

II. Mikroskopowe i bakteryologiczne badanie.

Ponieważ w nowszych czasach przy ocenianiu zdatności wody do celów przemysłowych i jako napoju bardzo ważnem jest zbadanie jej pod względem bakteryologicznym a ponieważ leży też w interesie rolnictwa przemysłowego, aby ocenić jakość wody mającej bezsprzecznie wielki wpływ na otrzymany przetwór, podaję więc tutaj w krótkości przebieg podobnego badania.

Są dwa rodzaje bakteryologicznego badania wody: a) b-e-z-p-o-ś-r-e-d-n-i-e m-i-k-r-o-s-k-o-p-o-w-e b-a-d-a-n-i-e, b) h-o-d-o-w-a-n-i-e b-a-k-t-e-r-y-j z-n-a-j-d-u-j-ą-c-y-ch s-i-ę w w-o-d-z-i-e n-a-g-a-l-a-r-e-c-i-e o-d-ż-y-w-cz-e-j.

a) Bezpośrednie mikroskopowe badanie dokonywa się najlepiej w ten sposób, że albo w kropli wody zawarte bakterye czyni się widocznemi przez zabarwienie ich, albo że osad utworzony w wodzie przez dłuższe stanie zbiera się na szkiełko i bada pod mikroskopem.-

Przy pierwszym sposobie ściąga się małą ilość wody za pomocą krótkiej, przez dłuższe ogrzewanie wyjałowionej pipety i kroplę tejże przenosi się na zupełnie czyste szkiełko przykrywkowe, na którem rozpościera się ją końcem tej samej pipety. Dowód czystości szkiełka przykrywkowego i pewność udania się preparatu leży w tem, że kropla daje się równo i jednostajnie na szkiełku rozciągnąć a nie zbiera się napowrót w kroplę (jak to spostrzedz można na tłustych szkiełkach). Szkiełko wraz z kroplą wody przenosi się potem do szalki podwójnej i tak długo w niej pozostawia, dopóki woda nie wyschnie. Potem delikatną pincetą wyjmuje się szkiełko, obraca je tak, aby pozostałość z wody była do góry zwróconą i przeciąga je w położeniu poziomem 3 razy nie zbyt szybko przez płomień lampki Bunsen'a i potem opuszcza na nie 1. kroplę rozczynu barwika (n.p. nie bardzo rozszerzonego rozczynu wodnego błękitu metylenu, albo fioletu genczanowego albo fuchsyny).-

Kroplę barwika pozostawia się przez parę minut na szkiełku, potem się ją zlewa i spłukuje ostrożnie wodą przekropioną najlepiej od strony przeciwległej osadowi.- W ten sposób organiczne substancye zawarte w wodzie odbarwiają się, podczas gdy bakterye trwale barwik zatrzymują. Potem szkiełko jeszcze wilgotne umieszcza się na szkiełku przedmiotowem albo na drugiem szkiełku nakrywkowem i ogląda pod mikroskopem w ten sposób utrwalone bakterye. Na takim preparacie zarazem rozpoznać można, czy woda zawiera mniejszą lub większą ilość bakteryj, jak również rozróżnić jakiego są rodzaju i które rodzaje występują w przeważnej liczbie jako to ziarnitki (mikrokoki) laseczniki (bacilus), laseczki (bakterye), spirylle, cremothrix i beggiatoa.

Inna metoda bezpośredniego wykrycia polega na przeszukaniu pod mikroskopem osadu, jaki woda tworzy po dłuższem staniu (po 24 godzinach; utworzenie się osadu można przyspieszyć i ułatwić przez dodanie do wody małej ilości ałunu i amoniaku). W tym celu część badanej wody wlewa się do czystego stożkowatego naczynia. Tutaj potrzeba dodać, że nowe naczynia przeznaczone do chemicznych doświadczeń wymywa się najpierwej silnym ługiem potasowym, potem zgęsz. kwasem siarkowym i nakoniec wodą przekroploną.

Fig. 160. Ciała znalezione w wodzie pod mikroskopem.

Żyjące roślinne ustroje.

1. Fykochrom (phycochrom) zawierające glony: a Hypheotrix coriacea. b. Oscillaria viridis, wężnica Priestleja zielona c Aphanocapsa parietina d. Chroococcus turgidus.
2. Diatomeae, Okrzemki: e Stauroneis Phoenicenteron, krzyżanka f Navicula viridula, Okrętniczek zielony, żeglarczyk. g Fragillaria virescens, giętnik zielony. h Odontidium hiemale, Nibyzębnik zimowy i Synedra ulna, Łokietek k Achnanthidium microcephalum, złożnica małogłówka l Achnantes exilis, złożka nikła.
3. Palmellae, palmele: m Scenedesmus acutus, rogatek ostrosłupny. n Scenedesmus obtusus, rogatek tęposłupny. o Protococcus coccoma, pierwotek otoczniokształtny. p. Stichococcus bacilaris q. Palmella cruenta, brocznica deszczowa galaretowata. r Pływki - zarodki rzęsami opatrzone - należące do wieńczarki deszczowej, Stephanosphaera pluvialis (pow. 390). s. Pleurococcus vulgaris. - Zielenice, Confervae: t Conferva bombycina, zrostnica. u nitki i pływki należące do uwikła rzęsowatego, Oedogonium ciliatum, pierwsze 250, drugie 350 r. pow. - 5. zarodki rdzy i śnieci: v z Puccinia, pow. 300 r. w dojrzałe i kiełkujące zarodki z Ustilago, pow. 400 r. -

Część osadu wyjmuje się wyjałowioną pipetą, przenosi na czyste szkiełko przykrywkowe i umieszcza się je na wklęsłem szkiełku przedmiotowem, którego brzeg posmarowany jest wazeliną, kropla wody znajduje się więc w tej wklęsłości. Nakrywkę przyciska się do szkiełka przedmiotowego, tak aby szkiełka szczelnie do siebie przylegały, przez co zapobiega się wyparowaniu wody. Tak przyrządzony przedmiot służy do dłuższego i częstego przeglądania. W podobnych osadach znaleść można nieraz wiele ciał nieorganicznych, jak kwarc i inne cząstki ziemne, osady żelaziste (brunatne bezpostaciowe masy, rozpuszczające się w małej ilości HCl), wreszcie często okrzemki z okrzemkowe i żyjące okrzemki, okrzywy chitynowe z małych zwierząt, nitki wełny, bawełny, lnu, resztki z roślin itp. Ciałka te są nieraz przetkane nitkami należącemi do Cremothrix, Leptothrix, Beggiatoa, do glonów i pleśni, pomiędzy któremi wałęsają się wymoczki (infusoria: Paramoecium, Kolpoda, Euglena, astaida, Vorticella, wirzyk, Radiolaria itp.)

Fig. 161. Ciała znalezione w wodzie pod mikroskopem

Żyjące zwierzęce ustroje.

b Daphnia pulex, rozwielitka pcheła. c Cyclops quadricornis, oczlik ziemny. d Nais proboscidea, wrzytnica trąbkowa. e Rotifer vulgaris, wrotek pospolity. f. Anguillula fluviatilis, węgorek rzeczny. g jajo z Distomum hepaticum, motylicy wątrobnej, pobrzuszowane 0·13 mm. długie. h to samo z zarodkiem. i wolny zarodek należący do Distomum hepaticum. k. jajo z Distomum lanceolatum, motylicy lancelowatej. m jajo z Botriocephalus latus: brzuchogłowiec szeroko-członki z żółtkiem i bez żółtka, 0·07 mm długie. n zarodek Botriocephalus latus w jaju. o ten sam w otoczni migawkowej. p. jajo Taenia Echinococcus, tasiemca bąblowca, pow. 200 r. q. jajo Ascaris megalocephala, glisty wielkogłowej w pierwszej warstwie

naczyniówki, pow. 130 r. r to samo w pierwszéj i drugiej powłoce, pow. 160 r. s to samo z wszystkiemi trzema warstwami i zarodkiem, pow. 180 r. t dojrzałe jajo Ascaris lumbricoides, glisty ludzkiej, pow. 200 r. u jaja Eustrongylus Gigas, wnętrzowca olbrzymiego na 0·06 mm długie. v niezapłodnione jaja Filaria papilosa, nitkowca podskórnego, pow. 200 r.

Fig. 162. Ciała znalezione w wodzie pod mikroskopem.

Żyjące zwierzęce ustroje.

(Liczby w nawiasach podane oznaczają wielkość powiększenia.)

1. Roznóżki: a Amoeba porrecta, pełzak nibynóżka, (180). b Amoeba Diffluens, pełzak przedzierzgnica, (200). c. Petalopus Diffluens, pełzak grzbietogwiazdny (200). d. Podostoma filigerum, ustosłupnik pełzak, (200). 2. Wymoczki rzęsowate czyli orzeski: e Paramoecium Aurelia, kolpoda gwiazdopęcherznica, (150). f. Paramoecium putrinum, kolpoda grudkobłonna, (300). g. Oxytricha Pellionella, chaczkopełzak ostrowłosy (300). h Epistylis plicalis, krzaczynek albo dzwonniczek wiązkorzęsy, (200). i Chilidon cucullus, szyjniczek ustoszparek (200). k. Euplotes Charon, chaczkomoczek charon, (300). l Glaucoma scintillans (250). m Vorticella microstoma, wirczyk małousty (200). n Colpoda cucullus, kolpoda nerkowata (250) o Enchelys arcuata, obłącznik powłoczysty (150). p. Cyclidium glaucoma, rzęsownica tarczowata (250). q Nassula ornata, szparkouściec rzęsozdobny (150). r Loxodes rostrum, worecznik dzióbousty (200) s Urostyla grandis, pierwosłupnik wyniosły (200). – 3. Wymoczki ogonkowate: t. Monas lens, soczewka (350). u Chilomonas paramoecium (350). v Cryptomonas polymorpha (350). w Euglena viridis, astaida paskowana (350) x Paramena trichophorum (350).

Fig. 163. Nitki z Crenothrix (włośnica).

z wyróżniającą się pochwą i członkami.

×

Fig. 164. Cremothrix polyspora, włośnica licznoplemna.
(według Zopf'a) Kiełkowanie zarodników (gonidium) z zamkniętej otoczki sporangium.
Do wmyślowienia kształtów tych ustrojów żyjących służą umieszczone tu obrazy.

W studniach źle nakrytych, do których więc z łatwością dostać się mogą odpadki kuchenne albo też w takich które są połączone z dołami kloacznemi przez przewody podziemne porobione przez myszy i szczury znaleść można obok niezliczonej ilości wymoczków i radiolaryj także z-i-a-r-n-k-a s-k-r-o-b-i, w-ł-ó-k-n-a z m-i-ę-s-a, jaja glist i tasiemców.

Przy silnem powiększeniu widzieć także można z-i-a-r-n-i-k-i, l-a-s-e-c-z-k-i (bacterium) a nie rzadko też i całe skupienia - zooglea.

Co do postaci niektórych p-l-e-ś-n-i por. str.

Z g-r-z-y-b-ó-w n-i-t-k-o-w-a-t-y-c-h najpospolitszą jest (włośnica licznoplemna,) Crenothrix polyspora. Znajduje się ona prawie w każdej wodzie studziennej a we wodociągach tworzy często zbite darnie, które jak np. w Berlinie zatykają czasami rury wodociągowe.

Fig. 165. Kolonia Crenothrix z niezliczonemi zarodkami w formie palmellij.

Crenothrix (opisana dokładnie przez Zopf'a) ma z niektórych względów wielkie podobieństwo do oscyllaryj należących do glonów zielonych a budową swą i rozwojem swym jest bardzo zbliżona do roślin rozszczepkowych jak i do Beggiatoa.

Zarodek (gonidium) Crenothrix polyspora nadzwyczaj mały, otoczonym jest delikatną błoną, która z czasem przez napęcznienie przemienia się w płaszcz galaretowaty. Zarodek ten później rozrasta się w rozczłonkowane nitki, przyczem przez rozdzielenie się powstają 2, potem 4 komórki żywotne; nitki te wydłużają się przez rozrost pojedyńczych członków i dalsze dzielenie się komórek. Równocześnie następu-

je wyróżnienie się ścian bocznych pojedyńczych członków na dwie blaszki, z których wewnętrzna pozostaje częścią składową członka, podczas gdy zewnętrzna odgranicza się i tworzy ~~postawę (fig. 163)~~ pochwę (fig. 163).

Przez wystąpienie pojedyńczych członków z pochwy, posiadającej własność galaretowacenia, każda pojedyńcza komórka staje się zdolną, podobnie jak zarodki, rozmnażać się przez dalsze dzielenie się. Nie rzadko się trafia, że żyjące członki nitkowate rozwijają się nieraz wprost z zarodników, zanim ~~te~~ one opuszczą swoją zarodnię. Młode nitki przedzierają przytem zgalaretowaciałą już błonę i rozrastają się w otaczającej wodzie. Ponieważ proces kiełkowania odbywa się zazwyczaj gromadnie zezbito na sobie ułożonych zarodków, to w ~~zarodzie~~ pierwszym stadyum rozwoju powstają wielkie krzaczki złożone z nitek, różniących się między sobą wiekiem, co rozpoznać można po ich rozmajtej grubości.

Nie w każdych jednak warunkach wykiełkowanie gonidyów prowadzi do bezpośredniego powstania żywotnych nitek. Pod pewnemi warunkami gonidya dzielą się na dwa, z których każde dzieli się jeszcze raz na dwie komórki, które są najzupełniej podobne do gonidyów tak co do postaci, wielkości jako też i co do innych właściwości.

Zarodki należące do rozmajtych generacyi umieszczone pod wspólną galaretową okrywą przybierają często nie raz znaczne rozmiary; i tak np. w zbiorniku wodnym w Tegel i w Charlottenburgu stanowią one połowę miąższego szlamowatego osadu.

Ze względu na podobieństwo, jakie okazują te galaretowate kolonie do palmellij przy pewnym stanie ich rozwoju, nazwano takie formy stanem palmellijnym (fig 165). Jeżeli te galaretowate kolonie hodować się będzie w kropli wody, to

zarodek każdy kiełkuje w nitkę, tak że potem powstają tam postacie krzaczkowate i całe murawy.

Fig. 166.

Kolonja Crenothrix podobna do palmellij wykiełkowana na kolonją nitkowatą.

Fig. 167.

Odłamek starej, od żelaza na brunatno zabarwionej nitki Crenothrix.

Fig. 168.

Nitka Crenothrix od żelaza na brunatno zabarwiona, pozornie rozgałęziona.

Fig. 169.

a nitka pozornie nierozczłonkowana w skutek nagromadzonego żelaza, b ta sama nitka pod wpływem kwasu solnego.

Fig. 170.

Nitka Crenothrix w stanie dzielenia się i w chwili tworzenia zarodników.

Te same z natury bezbarwne masy galaretowate i nitki, jakoteż od pojedyńczych członków oswobodzone pochwy przybierają w wodach rzecznych nieraz zabarwienie ceglaste, oliwkowe lub ciemno brunatne, przez co utracają swą przeźroczystość i to o tyle nawet, że budowy ich całkiem rozpoznać nie można (fig. 167). Zabarwienia te pochodzą od połączeń żelaza, które gromadzą się częściowo na zewnątrz, częściowo we-

wnątrz nitek i masy galaretowatej.

Przez bardzo ostrożne ~~użycie~~ zastosowanie rozcieńczonego kwasu solnego udaje się nieraz ~~w takim wypadku~~ żelazo rozpuścić o tyle, że widoczną się staje budowa nitki Crenothrix (fig. 169).

Przy zamieraniu nitki Crenothrix powstają często na miejscach wyjścia pojedyńczych członków silnie wciśnięte różańcowate twory, co są których zdaje się, że nie mają żadnego znaczenia dla życia rośliny.

Żywotne nitki członkowate zdolne są wykształcić się więcej i przyjąć charakter pewnego rodzaju owocowania. W tym razie członki nitki dzielą się przez ściany poprzeczne na krążki mniej lub więcej wysokie, te zaś dzielą się jeszcze raz poprzecznie tj. równolegle do osi nitki, poczem oddzielone części zaokrąglają się i przybierają kulistą lub sferyczną postać (fig. 170).

Jest to chwila tworzenia się zarodników, które mają zdolność w dwojaki powyżej opisany sposób wyrastać w nowe rośliny albo przez utworzenie kolonij podobnych do palmellij albo przez bezpośrednie tworzenie nitek.

b) Badanie bakteryologiczne.

Podczas gdy mikroskopowe badanie wody a mianowicie osadu wykazuje czy i jakie zwierzęta i rośliny i które grzybki nitkowate znajdują się w wodzie, to przy pomocy d-r-u-g-i-e-g-o s-p-o-s-o-b-u b-a-k-t-e-r-y-o-l-o-g-i-c-z-n-e-g-o b-a-d-a-n-i-a przez h-o-d-o-w-a-n-i-e n-a g-a-l-a-r-e-c-i-e o-d-ż-y-w-c-z-e-j przekonać się można w jakiej ilości, jak rozmajte a także i które ziarniki, laseczki i laseczniki żyją w wodzie.

P-r-z-y-g-o-t-o-w-a-n-i-e g-a-l-a-r-e-t-y o-d-ż-y-w-c-z-e-j: 500 gm. drobno usie-

kanego, całkiem chudego mięsa wołowego wkłada się do dwu litrowej flaszki, oblewa 1 l wody studziennej i odstawia na 24 godzin w chłodne miejsce, w lecie zaś do lodowni. Otrzymany wyciąg mięsny cedzi się przez dosyć gęste sukno, nakoniec papkę mięsną wyciska, ~~się~~ dopóki ~~się~~ nie otrzyma się 1000 cc. cieczy. Wyciąg wlewa się teraz do dwulitrowej kolby, dodaje 10 gm peptonu proszkowanego, 5 gm. soli kuchennej i częściowo 100 gm. czystej żelatyny, umieszcza na łaźni wodnej i ogrzewa aż do rozpuszczenia się żelatyny. Poczem roztwór zobojętnia się tj. tak długo ostrożnie dodaje zgęsz. roztworu sody, aż czerwony papier lakmusowy przybierze nie zbyt silną barwę niebieską i ciecz ogrzewa na łaźni wodnej ~~dla~~ w celu wydzielenia białka przez półtorej godziny albo do chwili, gdy się białko zbije w duże kłaczki. Po przekonaniu się czy galareta jest jeszcze alkaliczną, ewentualnie po dodaniu małej ilości węglanu sodowego przesącza się ~~ją~~ ciecz przez sączek składany. Jeżeli przesącz przechodzący w pierwszej chwili jest mętnym, to wlewa się go napowrót na sączek. Aby zaś galareta nie stężała, ciecz przesączać należy w parowym przyrządzie Koch'a do wyjałowienia (fig. 171). Przesącz (który powinien być czystym i nieco tylko zabarwionym) jest już gotową galaretą odżywczą, którą należy jeszcze tylko wyjałowić. W tym celu nalewa się jej do poprzednio wyjałowionych próbówek, które zatyka się czopkami z waty sięgającemi na 1 cm. głęboko do wnętrza probówki. Próbówki zaś równie jak i wszystkie przyrządy szklanne ~~sterylizuje~~ wyjaławia się w ten sposób, że się je ogrzewa przez 1 godzinę w suszarni przez 150–160 °C., przyczem czopki z waty brunatnieją cokolwiek. Po nalaniu do rurek (na 155 mm. wysokich a 16 mm. szerokich) galarety do wysokości 5–6 cm. wstawia się je do koszyka drucianego lub odpowiedniej szafeczki i ogrzewa się je przez pół godziny w parowarze (fig. 171) raz dziennie przez trzy dni zaraz po sobie następujące. Jeżeli galareta przez ten czas nie zmętniała, to jest zdatną ~~pozostała po tym czasie czystą, to jest zdatną~~ do użycia.

Postępowanie hodowli na płytkach. Próbówkę zawierającą galaretę ustawia się do ciepłej wody i rozpuszcza galaretę w ciepłocie 35° C. nieprzenoszącej. Potem kłóci się próbkę wody do badania przeznaczonej, odtyka naczynie ją zawierające, potem też jedną z rurek zawierających galaretę a to przez krzesanie i obracanie szczypcami w waty. Próbówkę trzyma się między wielkim a wskazującym palcem lewej ręki, górną część szczypiec z waty chwyta się między 2 inne palce tej samej ręki. Potem zanurza się wyjałowioną pipetę 1 cc wody, wlewa się ją do rurki, rurkę szczypcami natychmiast i miesza wodę z galaretą przez obracanie i kołysanie, przy tym mniej należy zwilżenia szczypiec z waty. W ten sam sposób zaprawia się inne rurki 0·5, 0·25 cc nieczystej wody albo też badaną wodę rozcieńcza 10–100 krotną objętością wyjałowionej wody i z mieszaniny tej odmierza się np. 1 cc.

Fig. 171.

Parowar do wyjałowiania.

Fig. 172.

Przyrząd do nalewania płytek.

Potem przystępujemy do wylewania galarety na płytki szklanne. Do tego potrzeba osobnego przyrządu do wylewania przedstawionego na fig. 172. Do górnego zbiorniczka naleje się wody i dodaje kilka kawałków lodu w tym celu, aby naczynko zbiorniczka na tj. płytki ze szkła napełniało się wodą i bardziej zimną, aby płytki nie ulegały nalewanego ochłodzeniu w zimnym nalewaniu się. Na niej ustawia się wagę wodną i szczypce ustawia do poziomu. Na niej płytki wyjałowione ustawia się wagę wodną i za pomocą jej ustawia się poziomu. Po ustawieniu pęcherzyka i po zdjęciu wagi wciąga się na pręcik cały przyrząd do pochłonia. Potem należy przystąpić kłódkie się płytki hodowlane, wyjałowione w skrzyneczce blaszanej przez ogrzewanie przy 150–160° C. i natychmiast nakrywa kloszem szklanym.

Wielkość płytek wynosi 85/136 albo 105/130 mm. Płytki wyjałowione tak, że się nie nakrywie i natychmiast przybywa kloszem szklanym. Próbówkę zaprawioną badaną wodą odtyka się, górny brzeg jej wyjałowia się nad płomieniem, próbówkę trzyma się pochyło aż do ostygnięcia brzegu, potem na płytkę nalewa się galarety

rozprowadza ją równo po płycie za pomocą brzegu rurki, nakrywa dzwonem i pozostawia do ostudzenia. (Zamiast płytek używać można podwójnych szalek ~~wprowadzonych~~ stosowanych w nowszych czasach przez Petri'ego i Soyka.)

Kilka ~~takich~~ w ten sposób nalanych hodowli przechowuje się w t. z. wilgotnej przestrzeni — pomiędzy dwoma szalkami szklannemi, z których jedna na drugą zachodzi — aby zapobiedz wysychaniu galarety, w którym to celu na dno wewnętrznej szalki kładzie się ~~krążek~~ kawałek bibuły napojony 1/1000 roztworem chlorku rtęciowego. Większą zaś ilość hodowli płytkowych ustawia się na ławeczkach szklannych pod wielkim dzwonem. Jeżeli w ten sposób przysposobione hodowle przechowuje się w miernem cieple (około 18° C.), to kolonie, wyrosłe z pojedyńczych laseczek, rozrastają się po upływie 1-2-3 dni o tyle ~~się rozrosły~~, że je policzyć można. W tym celu kładzie się hodowlę płytkową na szkło kratkowane, przeznaczone do liczenia, tj. na płytkę podzieloną ~~w kwadrat~~ na kwadratowe centimetry i milimetry i liczy ~~się~~ poszczególne kolonie leżące na każdym □ cm. i □ mm. Liczenie uskutecznia się na kilku miejscach (6-8) płytki i z otrzymanych liczb obrachowuje się liczbę pośrednią. Liczba pośrednia pomnożona przez ilość □ cm., ~~które~~ jakie galareta zajmuje, podaje nam ilość zarodków zawartych w 1 cc. albo w 0·5 cc. badanej wody ~~zawartych zarodków~~, z których każdy utworzył osobną gromadę — kolonię —, widzialną nawet nieuzbrojonem okiem. Jeżeli do badania użyliśmy 0·5, 0·25 lub 0·20 cc. wody, to ilość znalezionych gromad obrachowuje się odpowiednio na 1 cc. wody.

Prócz l-i-c-z-b-y zarodków zawartych w 1 cc. wody ważnym jest także i r-o-d-z-a-j znalezionych bakteryj. Nie ~~jest rzeczą~~ koniecznie potrzeba oznaczyć rodzaj każdej gromady, lecz jest tak długo gołem okiem i potem pod mikroskopem badać i porównywać, dopóki się nie rozpozna, ~~które kolonie są jednakowe a które niejednakowe~~ jak wiele kolonij jest jednakowych tj. jak wiele rozmaitych gatunków

bakteryj ~~woda~~ zawiera badana woda.

Wskazówki do oceniania wody.

Przy ocenianiu wody potrzeba przedewszystkiem znać przeznaczenie wody. Wymogi, jakie się stawia dla wody do picia, są zupełnie inne od tych, jakich się żąda dla wody przeznaczonej do celów technicznych. Rozumie się samo przez się, że miękka, czysta woda nadaje się do wszystkich celów, że jednak taka nie wszędzie się znajduje a spotkać ją można bardzo rzadko i, że wody wyróżniają się bardzo swym ilościowym składem, to mamy względem niej postawić pewne i różne żądania ~~i to różne~~ odpowiednio do celu i sposobu jej użycia.

1. Wymogi stawiane wodzie do celów t-e-c-h-n-i-c-z-n-y-c-h i p-r-z-e-m-y-s-ł-o-w-y-c-h są również bardzo rozmajite.

Woda używana do ~~[illegible]~~ k-o-t-ł-ó-w nie może być nadto twardą, ponieważ twardy kamień, mianowicie wtenczas, gdy zawiera wielką ilość rozpuszczalnych soli magnowych a głównie chlorku magnowego. Dalej sole amonowe, większa ilość rozpuszczonego tlenu, ciała próchnicowe i tłuszcz pochodzący ze smaru niszczą ściany kotła. Równie szkodliwą jest większa ilość chlorku magnowego, ponieważ (przy wyższej temperaturze) rozkłada się ~~na gorąco~~ i uwalnia HCl.

Woda przeznaczona do p-a-p-i-e-r-n-i musi być miękką i nie może zawierać żelaza. To samo odnosi się do wody przeznaczonej do użytku w b-a-r-w-i-e-r-n-i-a-c-h, drożdżarniach, bielarniach i klejarniach. Woda zawierająca wielkie ilości (wielkiej ilości) szkodników powoduje (w cukrowniach) tworzenie się melasy ~~w wyższym stopniu~~, podobnie jak woda (choć taka gdzie w mniejszym stopniu) zawierająca wielkie ilości siarczanów i węglanów alkaliów.

Woda używana do przetworów spożywczych a mianowicie w przemyśle, w którego zakres wchodzi f-e-r-m-e-n-t-a-c-y-a, musi mieć te same zalety co i woda do picia. Twarda woda do fabrykacyi l-i-k-i-e-r-ó-w o tyle nie jest zdatną, że mąci się z wyskokiem i wyjaśnia się bardzo powoli, gdyż osad ustaje się dopiero po długim czasie. Do b-r-o-w-a-r-ó-w i g-o-r-z-e-l-n-i należy używać wody, która zawiera jak najmniej drobnoustrojów i ciał organicznych albo gnijących, ponieważ te powodować mogą uboczne fermentacye, wpływające szkodliwie na zapach i smak przetworu przefermentowanego. Podobna woda szkodliwą jest również dla mleczarń, naczynia bowiem tą wodą wymywane mogą mieć na sobie drobnoustroje szkodliwie wpływające na kiśnięcie mleka a masło taką wodą wymyte rozkłada się i jałczeje w bardzo krótkim bardzo czasie.

2. Dobra woda do p-i-c-i-a powinna być c-z-y-s-t-ą i mieć przyjemny orzeźwiający smak. Nie powinna być zatem mętną, musi być bezbarwną, bezwonną i chłodzącą; nie powinna zawierać takich składników, które w czystych naturalnych wodach nie znachodzą się zupełnie lub tylko w bardzo małych ilościach.

Takiemi składnikami mogą być ciała

a) mineralnej wz. chemicznej lub

b) ustrojowej natury.

a) Woda przeznaczona do użytku codziennego w ogólności nie powinna zawierać c-h-e-m-i-c-z-n-y-c-h składników po nad pewną miarę, ani razem ich ani każdego z osobna, tak aby nie była wodą mineralną. Aby przy ocenianiu oprzeć się na pewnych podstawach, przyjęto dla tych składników pewne liczby, wyrażające dokładnie jak wiele poje-

dyńczych składników dobra woda do picia zawierać może, jednak nie w tym celu, aby je uważać za liczby g-r-a-n-i-c-z-n-e, przekroczenie których nadawałoby wodzie miano złej albo nieczystej albo całkiem zdrowiu szkodliwej. Rzeczywiste liczby g-r-a-n-i-c-z-n-e tylko w ten sposób wynaleść można, że rozbiera się chemiczne czyste wody gruntowe lub źródlane wolne od wszelkich wpływów pochodzące z tej samej formacyi ziemi ~~[illegible]~~ odnośnej okolicy i znalezione liczby ustanawia się jako normę dla pojedyńczych składników.

Jeżeli zatem jaka inna woda zawiera po nad tę normę wyższą ilość składników i do tego dołączają się jeszcze inne wskazówki, świadczące o obecności zanieczyszczeń, to dopiero wtenczas orzec można, że odnośna woda nie jest c-z-y-s-t-ą tj. wolną od domieszek pochodzących z dopływów. Jeżeli zwiększona ilość ciał obcych ~~składników~~ składa się głównie z kwasu azotowego, kwasu azotawego, amoniaku, ciał organicznych a także i chlorków, to można powiedzieć, że dopływy te pochodzą z gnijących ciał zwierzęcych, że woda jest złą, w ogólności niezdrową a nawet podług okoliczności zdrowiu szkodliwą (jeżeli zawiera zarazki chorobowe). Jeżeli te wskazówki odnoszą się do zwiększonej ilości ciał organicznych, to przypuścić należy, że dopływy pochodzą ze zbiornika gnijących ciał roślinnych i dla tego nie są niebezpiecznemi, choćby nawet woda miała zły smak, woń i nieodpowiedni wygląd. ~~wejrzenie~~. Następujące ilości mogą służyć tylko za o-g-ó-l-n-e wskazówki co do stosunku składników zawartych w dobrej wodzie:

1 l wody do użytku zdatnej może zawierać 300–500 mgm. suchej pozostałości, 100–200 mgm. tlenku wapniowego i magnowego (10–20° tward. niem.), 20–35 mgm. chloru, 30–100 mgm. kwasu siarkowego, i taką ilość ciał organicznych, że do utlenienia ich potrzeba 5–8 mgm. nadmanganianu potasowego; woda nie może zaś zawierać ani kwasu

azotawego, ani amoniaku, ani też siarkowodoru.

b) Prócz chemicznych składników zawierać woda może uorganizowane twory, jakto już widzieliśmy przy opisie mikroskopowej i bakteorologicznej metody. Woda, której obok Crenothrix także inne grzybki nitkowate, dalej obok wymoczków także wielkie ilości okremków się znajdują, zawiera w sobie dopływy pochodzące przeważnie z gnijących ognisk pochodzenia roślinnego i jest w prawdzie nieczystą, ale mimo to zdrowiu nieszkodliwą. Jeżeli zaś prócz tych chemicznych oznak gnicia znajdują się w wodzie także najrozmajtsze grzybki nitkowate, zooglea bakteryj, wymoczki i Radiolaria wszelkiego rodzaju, albo nawet jaja glist i tasiemców, to z pewnością twierdzić można, że woda ta zawiera w sobie dopływy zwierzęcego pochodzenia i jest w ogólności niezdrową i wprost zdrowiu szkodliwą.

Woda zawierająca w sobie dopływy pochodzące z gnijących ciał zwierzęcych i roślinnych zbadana pod względem b-a-k-t-e-r-y-o-lo-g-i-c-z-n-y-m, wykazywać będzie wielką ilość i wielorakie bakterye. W obu wypadkach uległa woda zanieczyszczaniu i zawierać może prócz wielu nieszkodliwych drobnoustrojów, także i takie niekiedy, które są zdrowiu szkodliwe. Wielka ilość bakteryj a szczególnie różnorodnych wskazywać może na możliwość zarażenia. Możliwość zarażenia łatwą jest przy wszystkich na powierzchni będących wodach, strumieniach, rzekach, jeziorach, mianowicie w okolicach gęsto zaludnionych — takich zaś wód, mimo że są chemicznie czystemi, używać można tylko po dokładnem przesączeniu — dalej przy studniach nie dosyć zabezpieczonych od pyłu zewnętrznego i wreszcie przez dopływy wód zawierających wielkie ilości bakteryj. Wody na powierzchni będące i wody studzienne, które są chemicznie czyste i nie są zanie-

czyszczone przez gnijące dopływy, można otworzyć do użytku publicznego, pierwsze po dostatecznem przesączeniu; drugie po dokładnem odcięciu bezpośredniego dostępu powietrza. Jednakże wody zanieczyszczone dopływami gnijącemi należy stanowczo wykluczyć od użytku a studnie dostarczające takich wód należy dokładnie wyczyścić i w ten sposób przebudować, aby odciąć od nich wszelkie zakażające dopływy. W jaki sposób podobne przebudowania i budowle przeprowadzić należy, poucza F. Hüppe w hygieniczno-technicznych wskazówkach a że leżą one w interesie ogółu, dla tego je więc na tem miejscu przytaczam.

Przy zakładaniu studni, ~~przy~~ której wnętrze ~~studni~~ zabezpieczonem być ma od zanieczyszczenia i zakażenia, potrzeba:

1. zniwelować całą płaszczyznę tak, aby wszelka spadająca woda i brud naturalnym spadkiem spływała w strony od studni odległe i nigdy się do niej nie dostała (jako widać z ułożenia bruku St i płyt kamiennych Pl' na Fig. 173);

2. aby ściany studni wznosiły się na 15 cm ponad poziom ziemi w formie c-o-k-o-ł-u pl;

3. aby szacht czyli wnętrze studni szczelnie zamkniętem było przez płyty kamienne Pl na cemencie osadzone albo żelazną nakrywą tak, aby brzegi jej wystawały po za cokoł studni. W płytach tych są zrobione otwory L dla ułatwienia cyrkulacyi powietrza w studni zawartego z powietrzem zewnętrznem. Aby zaś przez te otwory nieczystości nie dostawały się do wnętrza studni,

4. budka studni BrH musi być szczelnie zestawioną i ~~umocowaną~~ (przymocowaną); wnętrze zaś jej łączy się z zewnętrznem powietrzem przez przewiew V, założony od strony wewnętrznej siatką drucianą;

5. aby woda wypływająca z wylewu (z „huczka") Br a stanowczo odprowadzoną była od studni. W tym celu woda b wylewająca się z „huczka" a odprowadzoną zostaje po skośno ułożonych płytach Pl'.

Aby wreszcie do wnętrza studni nie przesiąkała woda z okolicznych warstw ziemi,

1. „koszula" studni musi być nieprzepuszczalną aż do warstwy dostarczającej wodę lub przynajmniej do głębokości 6 m., tak

Fig. 173. Studnia odpowiadająca hygienicznym wymogom:

że tylko otwarte dno szachtu przepuszcza wodę i jest jedynem miejscem wyniku wody gruntowej.

Na Fig. 173. M1 są kamienie ciosowe a M2 cegły, oboje muszą być kładzione na cemencie albo trassie a cała koszula studni musi być wyłożona zaprawą cementową. Przestrzeń wykopaną pomiędzy koszulą studni a gruntem wypełnić należy jużto glinką, iłem, gliną albo co najlepiej cementem.

Ostatnim warunkiem czystego utrzymania studni i oczyszczenia wody studziennej jest czyszczenie i wybranie co 2 lata szlamu z dna studni, on bowiem jedynie pełni tutaj czynności sączka.

B. Badanie brudnych wód, czyli (z użytych wód).

Wobec ~~wielkiej ilości~~ rozlicznego rodzaju brudnych wód nie można podać ścisłych wskazówek do ich rozbioru, któremi by się można kierować w każdym poszczególnym wypadku; nasuwające się tutaj pytania są nader liczne i prawie dla każdego przypadku od-

mienne. Jednak istnieje pewien rodzaj brudnych wód, których rozbiór opisać można z ogólnego punktu widzenia a mianowicie wody zawierające m-n-i-e-j-s-z-e lub w-i-ę-k-s-z-e i-l-o-ś-c-i c-i-a-ł o-r-g-a-n-i-c-z-n-y-c-h g-n-i-j-ą-c-y-c-h l-u-b ~~z-d-o-l-n-y-c-h~~ s-k-ł-o-n-n-y-c-h d-o g-n-i-c-i-a.

Te rodzaje wód przedstawiają wielostronny interes ze względów gospodarskich; z jednej strony bowiem należą do tego działu wszystkie odchodzące wody od ubocznego przemysłu gospodarskiego, z drugiej strony zaś choć są w prawdzie szkodliwe dla hodowli ryb, jako napój dla bydła, do mycia i spłukiwania, przedstawiają ~~bowiem~~ jeszcze pewne korzyści dla gospodarza i ~~mają~~ mogą być użyte np. do zraszania gruntu.

Inne odpadki wodne zawierające przeważnie m-i-n-e-r-a-l-n-e a do celów gospodarskich szkodliwe zanieczyszczenia (np. wolne kwasy mineralne, chlorek sodowy, chlorek wapniowy, chlorek magnowy, siarsinek amonowy (z gazowni), siarkan wz. azotan miedziowy, cynkowy, żelazawy, chlorek żelazowy itp. itp.) przedstawiają dla chemika mniej trudności a rozbiór ich uskutecznia się w zwykły sposób z uwzględnieniem nadzwyczajnych składników.

Brudne wody zawierające większe ilości ciał organicznych okazują pewne zboczenie od normalnych własności, dla tego zasługują na szczególniejsze uwzględnienie.

Z wielu stron dochodzą mię skargi, że rozbiory takich właśnie zużytych wód, uskutecznione przez rozmaitych chemików, wykazują znaczne różnice i doprowadzają do strat. Są to zaś według mego doświadczenia zupełnie słuszne i ugruntowane Jest to zupełnie słusznem i ugruntowanem według mego

skargi wynikłe skutkiem niewłaściwego brania próbki i sposobu rozbioru ~~dotyczącego, z jednej strony od sposobu brania próbki i z drugiej strony od sposobu rozbioru.~~

Brania próbki.

Przy braniu próbki potrzeba pamiętać, że:

1. wody z ujęte dochodzące z miast, warsztatów, technicznо-chemicznych fabryk bardzo często zmieniają swój skład (i to prawie) co minutę. Aby z nich dobrą p-o-ś-r-e-d-n-i-ą p-r-ó-b-k-ę otrzymać, potrzeba od czasu do czasu (co 15 minut przez przeciąg dwóch godzin i jeżeli to jest możebnem o różnych porach dnia) napełnić większą flaszkę np. od wina (poprzednio dobrze oczyszczoną, wypłukaną tą samą wodą, która się do rozbioru bierze, natkaną całkiem nowym korkiem), pojedyncze próbki stale razem do odpowiednio większej flaszki, dobrze zmieszać i (taką) mieszaninę (dopiero) rozbierać; albo też od czasu do czasu wybierać cząstkowe próbki, stawać je do wypłukanej beczki, razem wymieszać, a odtąd część z (tej) mieszaniny i odesłać do rozbioru.

2. Próbki (poczynać należy zawsze) w większej ilości. Często (bowiem) zdarza się odebrać próbkę w flaszeczce z schowkiem, podczas gdy do dokładnego rozbioru potrzeba co najmniej 4–6 l cieczy.

3. Jeżeli rozchodzi się równocześnie o wskazanie środka lub sposobu oczyszczenia, czy to przy rozprowadzaniu wody na wielkie przestrzenie lub chemiczne strącenie z mechanicznem wyjaśnieniem cieczy, to trzeba pamiętać, że odpływająca oczyszczona woda odpowiadać musi (na) odpływającej (wz.) dopływającej wodzie nieoczyszczonej.

Np. jeżeli próbka przeciętna nieoczyszczonej wody czerpaną była co 10 minut

od 8–10 godziny rano a woda potrzebuje np. 3 godzin, aby przejść przez urządzenie ją oczyszczające (wyjaśniające; przez odstanie się osadu), to branie pierwszej próbki oczyszczonej wody, zacząć można dopiero w 3 godziny później po wzięciu pierwszej próbki niewyczyszczonej wody, zatem o godzinie 11 przed południem i czerpać dalsze próbki pojedyńcze w takiej samej ilości i co 10 minut aż do godziny 1 po południu.

Za podstawę do oceniania że próbki były dokładnie wybierane tj. że czyszczona odpływająca woda odpowiada dopływającej nieczyszczonej, w bardzo wielu razach może służyć c-h-l-o-r, ponieważ na niego nie działają środki do oczyszczenia używane (z wyjątkiem tego ~~i to jedynie zawsze~~) ~~w~~ wypadku, gdzie (chlorków ~~nie~~ używa się do strącania innych ciał.) ~~chlorki nie były stosowane do strącania~~. Ilość zatem chloru powinna być prawie jednakową w próbkach przeciętnych wody oczyszczonej i nieczyszczonej, przyczem (jedynie uwzględniać należy ilość wyparowanej wody.) ~~się jedynie wyparowaną wodę~~

Badanie wstępne.

Przy Badaniu wstępnem podobnych wód ~~rozciąga się do~~ uwzględnia się:

1. z-e-w-n-ę-t-r-z-n-y ~~g-o~~ w-y-g-l-ą-d~~u~~; czy (a to nadesłane wody) są czyste lub mętne (męty białe, ~~lub~~ czarne itp.), czy się czysto przesączają, czy się wyjaśniają same przez się i ~~w przeciągu jakiego czasu~~ w jakim przeciągu czasu.

2. ~~oznaczenia~~ b-a-r-w-ę przesączonej wody; (oznaczyć barwę ich) ~~ją~~ można według str. ~~567~~ albo według okoliczności w przyrządzie Stammer'a; w tym celu oczyszcza się wodę wapnem i bada jej barwę przed nasyceniem i po nasyceniu jej CO_2; dodać także należy, czy barwa wody zmienia się i po jakim czasie podczas odstawienia jej w spokojne miejsce.

3. ~~z b-a-d-a-n-i-a~~ w-o-ń~~u~~; czy (mają) ~~ma~~ woń siarkowodoru, buraków, drożdży

itp: W celu pewnego wykrycia siarkowodoru wiesza się w flaszce pasek bibuły napojony octem ołowiowym lub alkalicznym rozczynem octanu ołowiowego, flaszkę zatyka i odstawia na pewien czas. Woń wody ~~najwyraźniej~~ występuje ~~za~~ najsilniej podczas ogrzania jej do 40–50° C.

4. ~~do wykrycia~~ o-d-d-z-i-a-ł-y-w-a-n-i-e; do tego używa się bardzo czułych papierków odczynnikowych. Przytem potrzeba pamiętać, że woda przez dłuższe stanie w naczyniach albo przy podparowaniu w normalnych warunkach, podczas czego ~~przyczem~~ ulatnia się CO_2, zwykle słabo alkalicznie oddziaływa.

Chemiczny rozbiór.

Przy chemicznym rozbiorze potrzeba pamiętać, że:

1. w pierwszej linii rozbiór chemiczny przeprowadzić należy z-a-r-a-z l-u-b w n-a-j-k-r-ó-t-s-z-y-m c-z-a-s-i-e p-o w-z-i-ę-c-i-u próbki; potrzeba przytem podać czas, jaki upłynął od ~~wzięcia~~ wybrania próbki.

Wody zużyte ~~tego rodzaju~~, zawierające ciała organiczne rozkładają się ~~mianowicie~~ nawet w zatkanych flaszkach i to w lecie nadzwyczaj szybko, przyczem część organicznych ciał zamienia się w gaz, gdy inne znowu ciała w zawieszeniu będące przechodzą w rozczyn.

Zatem odpowiednio do długości czasu, jaki upłynął od wzięcia próbki, do chwili rozpoczęcia rozbioru, wynaleść można już to więcej ~~rozpuszczonych~~, już to mniej rozpuszczonych wz. zawieszonych ciał organicznych.

2. rozbiór przeprowadzić należy według jednakowych umówionych metod przez odnośnych chemików. Umowa musi się ~~rozciągać~~ odnosić co do sposobu oznaczenia ciał w zawieszeniu będących i rozpuszczonych, długości czasu ~~przy~~ potrzebnego do wysuszenia pozostałości, oznaczenia

ciał organicznych, organicznie połączonego i w amoniaku zawartego azotu, siarkowodoru itp.

Przytem muszę jeszcze ~~trzeba~~ tutaj zaznaczyć, że przy oznaczaniu ciał organicznych kameleonem w kwaśnym lub alkalicznym roztworze otrzymuje się bardzo rozmajte wyniki nie tylko według stopnia rozcieńczenia, lecz także według ilości (z początku do cieczy) ~~pierwotnie~~ (do danego kameleonu.

1. Oznaczenie ~~ciał organicznych w zawieszeniu będących~~ rozpuszczonych i w zawieszeniu będących ciał organicznych jakoteż ~~i rozpuszczonych~~ (ciał nieorganicznych.

a) Pewną ilość wody (np. 250–1000 cc. (odpowiednio do ilości zawieszonych ciał) przesącza się przez wysuszony i odważony sączek, sączek przemywa się dwa razy małą ilością przekroplonej wody, suszy przy 100–105° C., waży i spopiela. Ciężar popiołu po odjęciu od niego popiołu sączka podaje ilość zawieszonych ciał mineralnych, cała zaś pozostałość wysuszona po odjęciu od niej całej ilości popiołu podaje ilość ciał organicznych w zawieszeniu będących.

Jeżeli zachodzi potrzeba rozbioru zawieszonych ciał mineralnych, to pozostałość spopieloną rozpuszcza się w HCl (albo w kwasie azotowym przy oznaczaniu kwasu fosforowego za pomocą metody molybdenowej) i postępuje dalej w sposób wiadomy.

Cały przesącz wraz z wodą do opłukiwania użytą albo krotną część tegoż podparuwuje się do suchości na szalce platynowej, suszy w suszarni przez dwie godziny przy 100–105° C. i odważa. Poczem pozostałość (w razie potrzeby przy pomocy tlenu, str: ~~205~~) wyżarza się aż do spalenia się całej ilości węgla, ~~xx~~ zwilża roztworem węglanu amonowego, suszy, miernie ogrzewa i waży ponownie. Ostatni ciężar podaje ilość rozpu-

szczonych ciał mineralnych, pierwszy zaś ciężar po odjęciu od niego ciężaru popiołu, podaje ilość ciał organicznych a raczej powstałej straty przez żarzenie, ponieważ składa się także po części z soli amonowych i wody chemicznie połączonej, która nie zulatnia się podczas suszenia przy 100-105°C. W razie obecności większych ilości gipsu, chlorków ciężar przy 105°C. wysuszonej pozostałości jest nawet dosyć znaczny, tak że strata przez żarzenie nie może dawać żadnej miary do oceniania ilości ciał organicznych.

Powyższy sposób oznaczania ciał w cieczy zawieszonych jest jednak nieraz bardzo uciążliwym i niedokładnym, bo nie wszystkie brudne wody przesączają się szybko i należycie; prócz tego woda taka podczas przesączania ulega jeszcze zmianie, co wpływa ujemnie na ostateczne wyniki rozbioru.

Wobec tego Można część dobrze skłóconej wody przesączyć przez suchy sączek i podparować 250 cc. tak sączonej jako też i niesączonej wody na łaźni wodnej, osady suszyć przez dwie godziny przy 100-105°C. poczem zważyć a odważoną pozostałość wyżarzyć aż do białości, zwilżyć węglanem amonowym, wysuszyć, słabo ogrzewać w celu wydalenia węglanu amonowego i odważyć ponownie. Różnica straty przez żarzenie powstałej przy osadzie z wody sączonej i niesączonej podaje ilość ciał organicznych w cieczy zawieszonych, różnica zaś pozostałości wyżarzonej z wody sączonej i niesączonej podaje ilość zawieszonych w cieczy ciał nieorganicznych. Jeżeli rozbiera się zaś oczyszczoną wodę zawierającą w-o-l-n-e w-a-p-n-o, to najpierwej przeprowadza się przez nią CO_2 i dalej postępuje jak powyżej; ilość CO_2 odpowiadającą ilości Ca odejmuje się potem od całej pozostałości.

2. Alkaliczność.

W celu oznaczenia stopnia alkaliczności zależnej od ilości wolnego Ca, NH_3 itp. miareczkuje się 200 cc. wody 1/10 norm. kwasem siarkowym, przyczem fenolftaleina

służyć może za ukaziciela, i w rachunku wyraża (wstawia w mgm na 1 l wody jako CaO.) ~~się ją obrachowaną na Ca w mgm na 1 l wody~~.

3. Spotrzebowana ilość kameleonu czyli wysokość utlenienia.

Ciała utleniające się kameleonem oznacza się zawsze tylko w wodzie przesączonej. Jeżeli w celu porównania rozbiera się wodę oczyszczoną i nieoczyszczoną, to potrzeba wybrać taki stopień rozcieńczenia, aby przy równych objętościach rozcieńczonej wody zużyć w przybliżeniu jednakową ilość cc. 1/100 norm. rozczynu kameleonu.

Rozcieńcza się zatem albo 25, 50 albo 100 cc. przesączonej wody do 1000 cc i z tej (mięszaniny odmierza) ~~cieczy bierze albo~~ 25 albo 50 cc, tak aby ciecz przy gotowaniu z 20 cc. 1/100 norm. rozczynu kameleonu miała jeszcze barwę (słabo różową) ~~czerwoną~~. Utlenianie (zaś samo) przeprowadza się (tak) w alkalicznym (jakoteż) i (w) kwaśnym rozczynie. Ze spotrzebowanej ilości kameleonu — prócz ciał organicznych utlenione tu zostają także i połączenia siarki — obrachuwuje się ilość tlenu potrzebną do utlenienia.

1 cc 1/100 norm. kameleonu = 0·00008 mgm. tlenu.

4. Utlenienie organicznie połączonego węgla kwasem chromowym według Degener'a.

Odnosi się ono do połączeń węgla n-i-e z-u-l-a-t-n-i-a-j-ą-c-y-c-h się przy podparowywaniu wody, wykazuje zatem nie całą ilość organicznie połączonego węgla, ponieważ wielka część organicznych ciał zulatnia się przy podparowywaniu wody.

Stósownie do ilości ciał organicznych zawartych w wodzie 100–1000 cc przesączonej wody podparuwuje się do 20–30 cc, przyczem obecne wolne wapno oddala się pierwej za po-

mocą CO_2. Pozostałość wlewa się do kolbki, dodaje małą ilość r-o-z-c-i-e-ń-c-z-o-n-e-g-o kwasu siarkowego i wśród mięszania ogrzewa ostrożnie. Poczem powietrze w kolbce zawarte wyciąga się kilka razy dla zupełnego oddalenia CO_2 i po ostudzeniu dodaje około 10 gm. sproszkowanego kwaśnego chromianu potasowego albo 5 gm. kwasu chromowego.

Kolbkę zatyka się — jak przy badaniu gruntu, str. ~~15~~ — korkiem podwójnie przedziurawionym, przez jeden otwór jego przeprowadza się rurkę lejkowatą aż do dna kolbki, przez drugi otwór rurkę pod kątem prostym zagiętą i połączoną z dwoma U-rurkami z chlorkiem wapniowym i wreszcie z przyrządem potasowym. Po dokładnem zestawieniu przyrządu wlewa się przez rurkę lejkowatą mięszaninę składającą się z 30 cc zgęsz. kwasu siarkowego i 20 cc wody, zamyka się kurek u rurki lejkowatej i ogrzewa przez 2-3 godziny przy 40-50°C. tj. tak długo, aż przestaną wywięzywać się małe bańki gazowe a powierzchnia ciemno zielonej aż do zielono żółtej cieczy gładką będzie jak zwierciadło. Poczem ogrzewa się jeszcze przez 20 minut przy 90-95°C. nakoniec przez kilka minut do wrzenia i przeprowadza przez 15 minut powietrze nie zawierające CO_2. Przyrost na wadze, jaki okazuje przyrząd potasowy podaje ilość CO_2 utworzonego z ciał organicznych, ~~która~~ a ta pomnożona przez 0·2777 podaje znowu ilość węgla organicznie połączonego.

5. Kwas siarkowodowy.

Dokładne oznaczenie kwasu siarkowodowego w wodach zawierających wielkie ilości ciał organicznych jest prawie niemożebnem. W przybliżeniu ~~dojść~~ można ilość ~~jego~~ oznaczyć, jeżeli ~~że~~ do 200 cc. wody dodaje się najpierwej małą ilość kleiku skrobi i potem tak długo dolewa miareczkowanego roztworu ~~jodowego~~ jodu, aż wystąpi zabarwie-

nie niebieskie. Przez tę próbę dochodzi się w przybliżeniu potrzebnej ilości rozczynu jodowego. ~~Teraz~~ Poczem taką samą ilość rozczynu jodowego wlewa się ~~ją~~ na raz do kolbki, dolewa ~~się~~ szybko 200 cc wody, kłóci dobrze, dodaje kleiku skrobi i następnie dolewa jeszcze tyle rozczynu jodowego, aż wystąpi zabarwienie niebieskie. W ten sposób unika się częściowego ulotnienia się H_2S podczas miareczkowania.

Przysposobienie rozczynu jodowego:

odważa się szybko 6·327 grm. czystego jodu i rozpuszcza w 200 cc. wody przy pomocy 9·0 gm. jodku potasowego niezanieczyszczonego kwasem jodowym, który wykryć można dodając kleiku skrobi i HCl do rozczynu jodku potasowego, przyczem ciecz przybiera barwę niebieską w razie obecności kwasu jodowego lub pozostaje bezbarwną, gdy jodek potasowy jest czysty. Rozczyn powyższy wlewa się do ½ l kolby z zatyczką szklanną, uzupełnia wodą po znak i dokładnie miesza. Teraz rozczyn jest 1/10 normalny. 100 cc tej cieczy wlewa się do litrowej kolbki z zatyczką szklanną, uzupełnia wodę do 1000 cc. Tak otrzymany rozczyn jest 1/100 normalny i jego używa się dopiero do oznaczenia siarkowodoru w wodzie. 1 cc. tego rozczynu jodowego = 0·0012654 gm. jodu = 0·00017 grm. H_2S.

W celu ~~zbadania miareczki jodu~~ przekonania się o dokładności rozczynu jodowego rozpuszcza się 2·476 gm. czystego podsiarczynu sodowego do obj. 1 l. 20 cc. rozczynu soli sodowej z dodatkiem małej ilości kleiku skrobiowego powinny zabarwić się na niebiesko za dodaniem dokładnie odmierzonych 20 cc. rozczynu jodowego (w razie dokładności miareczki jodu i czystości soli sodowej). (W celu dokładnego oznaczenia ilości jodu por. Fresenius: Quantitative Analyse 6. wyd. Str. 489.)×

Kleik skrobi: 1 cz. skrobi rozrabia się z 100 cc. wody i wśród nieustannego mięszania zagotowuje do wrzenia. Po ostudzeniu ciecz zlewa się od osadu, jeżeli by się po pewnym czasie utworzył (por. także rozczyn N 24). Kleik skrobi i rozczyn soli sodowej przyrządza się jednak za każdym razem ex tempore.

Jeżeli miareczkowanie rozczynem jodowym nie jest możebnem z powodu silnego zabarwienia wody, to można do niej dodać a-m-o-n-i-a-k-a-l-n-e-g-o r-o-z-c-z-y-n-u s-r-e-b-r-o-w-e-g-o, odsączyć wydzielony siarczek srebrowy i odważyć. 1 cz. $AgCl = 0{\cdot}1164$ gm. H_2S.

Jednak i ta metoda nie jest dokładną, ponieważ organiczne ciała zawarte w takich wodach redukują łatwo rozczyn srebrowy.

Podług okoliczności małą ilość H_2S oznaczyć można k-o-l-o-r-y-m-e-t-r-y-c-z-n-i-e. 100 cc wody mięsza się z 1 cc. rozczynu nitroprusydku sodu (2 grm. soli na 1 l wody) i powstałe zabarwienie fioletowe porównuje się z skalą, którą się przysposabia przez zmięszanie 2 cc. ługu sodowego (1:2), 1 cc rozczynu nitroprusydku sodu i x cc. wody siarkowodowej o dokładnie wiadomej ilości H_2S i rozcieńczenie tej mięszaniny do 100 cc.

6. Amoniak.

Podług ilości zawartego w wodzie NH_3 250, 500 albo 1000 cc. przesączonej wody mięsza się w obszernej kolbie z paloną magnezyą, przekrapla pewną część, przekrop zbiera się do odbieralnika zawierającego miareczkowany kwas siarkowy i potem go odmiareczkuwuje. Ponieważ połączenia N zawierające łatwo rozkładowi ulegają,

zdarzyć się łatwo może, że ~~otrzyma się~~ (przy rozbiorze wykrywa się) za wiele amoniaku.

7. Zawieszony i rozpuszczony organicznie połączony azot i amoniak.

W celu rozłożenia kwasu azotowego Po 200 cc. dobrze wymięszanej niesączonej i przesączonej wody przez suchy sączek ~~przesączonej wody~~ — albo 100 cc. wody bogatszej ~~obfitującej~~, 500 cc. zaś wody uboższej ~~zawierającej mniejsze~~ (w te składniki) ~~ilości tych ciał — w celu rozłożenia kwasu azotowego~~ mięsza się z małą ilością kwaśnego siarczynu sodowego, chlorku żelazowego i kilku kroplami kwasu siarkowego, wyparuwuje do suchości z małą ilością gipsu na szalkach Hoffmeister'owskich, suchą pozostałość rozciera się wraz z szalką, i ostrożnie wsypuje do kolby i spala według metody Kjeldahl'a (str. ~~150~~) albo ~~roz~~ ucieru z wapnem sodowem i spala według metody Varrentrapp'a (str. ~~146~~).

Różnica jaka zachodzi w ilości N zawartej w wodzie sączonej i niesączonej podaje ilość N znajdującego się w ciałach zawieszonych w cieczy.

Przy tem doświadczeniu trzeba na to szczególniejszą uwagę zwracać, aby odczynniki (kwas siarkowy, wapno sodowe) nie zawierały N-połączeń np. wolnego kwasu azotowego.

8. Kwas azotowy.

W razie konieczności oznaczania kwasu azotowego podparuwuje się 1 l. wody z dodatkiem ługu potasowego i przy końcu małej ilości kameleonu aż do pozostałości 50 cc. i w nich oznacza ~~się~~ kwas azotowy jak w zwykłej wodzie według str. ~~570~~

9. Kwas azotawy.

Por. powyżej przy wodzie do picia.

W celu przybliżonego a dokładnego ilościowego oznaczenia — które w tym wypadku jest bardzo trudnem — przekrapla się 500 cc wody zakwaszonej kwasem siarkowym w strumieniu CO_2 i przekrop bada się według str. ~~572~~.

10. Połączenia białkowate, cukier, skrobia itp.

Wody tego rodzaju nasyca się CO_2, jeżeli zawierają wapno, miesza się z octanem ołowiowym w razie obecności H_2S, przesącza, podparuwuje do małej objętości i przy ciepłocie 60 °C. miesza z odczynnikiem Millon'a. W razie obecności białka ciecz barwi się różowo.

Badanie tych wód na cukier, skrobię, drożdże, uskutecznia się po pewnem ich zagęszczeniu rozczynem Fehling'a, pod mikroskopem itd. itd.

Odczynnik Millon'a przysposabia się w następujący sposób: 1 cz. rtęci rozpuszcza się początkowo na zimno, potem na gorąco w 2 cz. kwasu azotowego (c. g. 1·42. Po rozpuszczeniu dodaje się na 1 obj. rozczynu 2 obj. wody, odstawia na pewien czas i czystą z nad osadu zlaną ciecz przechowuje się w flaszeczce ~~z~~ mającej zatyczkę szklanną.

11. Chlor.

100 cc. przesączonej wody (lub mniej, w razie gdy woda więcej Cl zawiera) ogrzewa się do wrzenia, dodaje jeden lub więcej kryształków kameleonu i tak długo gotuje aż się ciecz wyjaśni ~~i oczyści~~ i tlenki manganezu ~~wyjaśnią~~ wydzielą się w postaci kłaczków. Jeżeli ciecz jest czerwoną od nadmiaru kameleonu, to dolewa się do niej kroplami bezw. wyskoku aż do odbarwienia się. Poczem ciecz przesącza się, sączek

wymywa i ~~czysty przesącz~~ w czystym przesączu (strąca ~~się~~ Cl (w sposób zwykły 1/10 norm. roztworem srebrowym.

Jeżeli do rozłożenia ciał organicznych potrzeba było większej ilości kameleonu i przesącz silnie alkalicznie oddziałuje, to dolewa się kwasu azotowego aż do zobojętnienia lub aż do wystąpienia oddziaływania kwaśnego.

12. Inne ciała mineralne.

Inne ciała mineralne jak wapno, magnezyę, potas, sodę, kwas siarkowy oznacza się w sposób zwykły w spopielonej pozostałości.

W celu oznaczenia k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o wyparuwuje się większą ilość wody (np. 0·5–2 l) do suchości na parownicy platynowej, wyżarza, stapia z sodą i saletrą (str. ~~168~~ N 2), stop rozpuszcza w kwasie azotowym, strąca molybdenianem amonowym i postępuje dalej według str. ~~161~~ N 2.

13. Zbadanie trwałości wody czyli próby fermentacyjne.

Władze żądają bardzo często i uważają za dostateczny taki sposób oczyszczenia, przy którym woda pozostaje czystą przez 5, 10 i więcej dni i nie przechodzi w zgniliznę, albo też ~~że~~ jeżeli jest przeźroczystą do głębokości 0·5 m. Żądania te są zupełnie niedokładne i nieprowadzą do celu.

Przy wodach zużytych oczyszczonych potem środkami chemicznemi a szczególniej wapnem można bardzo łatwo przez dodanie nadmiaru wapna to osiągnąć, że takie wody będą wyjaśnione i czyste, że można będzie przechowywać je w flaszkach zatkanych i nie zmącą się po upływie kilku tygodni a bakterye i zgnilizna nie będą wido-

cznemi. W nadmiarze będące niepołączone wapno zapobiega właśnie tworzeniu się wz. rozwojowi bakteryj gnilnych. Jeżeli zaś takie wody odpływowe, oczyszczone i zawierające nadmiar niepołączonego wapna pozostawi się w o-t-w-a-r-t-y-c-h naczyniach przez kilka dni lub tygodni, to zwolna tworzyć się będzie białawy mąt a potem osad z wydzielonego nierozpuszczalnego węglanu wapniowego (z mniejszą lub większą ilością ciał organicznych), albo też węglan wapniowy rozpuści się znowu w kwasie węglowym wywięzującym się podług okoliczności w ilości dostatecznej a woda zawierać będzie liczne bakterye i woń zgnilizny zupełnie nie wystąpi. Tutaj bowiem bakterye gnilne po częściowem usunięciu wolnego wapna za pomocą kwasu węglowego znowu powróciły do pracy a rozpuszczone ciała organiczne w mniejszej lub większej ilości uległy rozkładowi i przemianie na gaz, tak jednak że tego rozkładu na zewnątrz ani gołem okiem ani powonieniem rozpoznać nie można. Nawet brudna woda ~~silnie~~ rozszerzająca silnie woń amoniaku i siarkowodoru podczas przechowywania w o-t-w-a-r-t-y-c-h naczyniach s-a-m-a s-i-ę o-c-z-y-s-z-c-z-a skutkiem działania drobnoustrojów, utraca przy dostępie tlenu z powietrza swe zewnętrzne własności gnilne, traci woń, staje się nawet mniej lub więcej bezbarwną, wyczyszcza się.

Podobne zarządzenie nie ma więc żadnej praktycznej wartości. Z zachowania się oczyszczonych wód podczas ich przechowywania w otwartych lub zamkniętych naczyniach nie można stanowczo wnioskować o tem, jak się te wody rozcieńczone lub nierozcieńczone zachowywać będą w naturze tj. w strumyku lub rzece. Gdy bowiem w nadmiarze znajdujące się wolne wapno strąconem zostanie od kwasu węglowego obecnego zawsze w naturalnych wodach bieżących, to występują napowrót szybko liczne bakte-

rye gnilne i jeżeli ich rozwój w porze gorącej jest przyspieszonym albo jeżeli potok jest małym i stosunkowo wolno płynie, ~~tak że~~ przyczem zawsze jest brak odpowiedniej ilości tlenu, to w wodzie ~~wy~~ utworzy się śluz i wystąpi zgnilizna, którą po przykrej woni rozpoznać można.

Mimo to ważnem jest według zachodzących okoliczności oznaczyć t-r-w-a-ł-o-ś-ć oczyszczonych i nieoczyszczonych wód w naturalnym stanie i po rozcieńczeniu ich (1:5 albo 1:10) a to przez przechowywanie ich w otwartych ~~lub~~ i zatkanych naczyniach i zbadać następnie w jakim czasie zawarte w nich organiczne ciała rozkładają się i zanikają. W tym więc celu

a) dwie flaszki zawierające 0·5–1 l wody pozostawia się otwarte

b) dwie flaszki " " " " " " zatkane wyjałowioną watą,

c) " " " " " " " zatkane nowemi korkami.

Z tych sześciu flaszek, trzy różnie zatkane przechowuje się w niskiej ciepłocie od 0–10° C., drugie trzy flaszki zaś przy ciepłocie od 10–20° C.

Jeżeli woda zużyta zawiera wolne wapno, to nalewa się jej do dwóch flaszek; do innych dwóch flaszek nalewa się jej dopiero po usunięciu ~~zaś wody z której~~ CO_2 ~~wydzielił~~ zapomocą CaO.

Jeżeli ~~należy~~ potrzeba badaną wodę odpowiednio rozcieńczyć, to ~~do takiej wody~~ dolewa się do niej stósowną ilość w odpowiedni sposób wyjałowionej wody przekroplonej. Wodę przekroploną wyjaławia się przez dłuższe gotowanie w flaszkach watą zatkanych.

Jeżeli woda zużyta n-i-e z-a-w-i-e-r-a b-a-k-t-e-r-y-j g-n-i-l-n-y-c-h, to przygotowuje się jeszcze dwie flaszki wody i zakaża się je cieczą, w której od-

bywają się procesa gnilne.

Pojedyńcze próbki bada się po upływie tygodnia albo z góry oznaczonego czasu pod mikroskopem, zakłada ~~się~~ hodowle na płytkach i bada c-h-e-m-i-c-z-n-i-e na:

1. amoniak, 2. kwas azotawy, 3. siarkowodór, 4. wysokość utlenienia, 5. cały azot, dalej barwę, woń, podług powyżej podanych przepisów.

W ten sposób uzyskać można pewną podstawę do oceniania skłonności ciał organicznych do większego lub mniejszego rozkładania się a tem samem większej lub mniejszej szkodliwości wód odpływających z fabryk itp. dla wód bieżących. W naturze bowiem głównie na tem zależy, aby ciała organiczne wpuszczone do wód bieżących szybko się rozłożyły (utleniły) i w gaz zamieniły, tego rodzaju więc woda o tyle mniej szkodliwie działa na dłuższych przestrzeniach, o ile szybciej rozkładają się ciała organiczne w niej zawarte.

Mikroskopowe i bakteryologiczne badanie wód zużytych.

Mikroskopowe i bakteryologiczne badanie wód zużytych przeprowadza się w sposób podany przy podobnem badaniu wody do picia. Mimo że takie wody zawierają ciała organiczne łatwo rozkładowi ulegające, jednak w nich żyją zupełnie odmienne postacie żyjątek niższego ustroju od tych, jakie się znachodzą w wodzie do picia. W nich znaleziono po większej części bakterye tz. gnilne, pod którą to nazwą rozumie się te bakterye, które rozkładają powoli organiczne ciała, głównie zaś organiczne ciała azot zawierające, tworząc przytem

gazy o wstrętnej woni; mogą one żyć zazwyczaj bez tlenu powietrza a zatem ~~mogą żyć~~ w wodzie pozbawionej tlenu, zawierającej inne gazy, jak gaz błotny, azot, siarkowodór i amoniak. Są to te bakterye, które sprowadzają przemianę ciał organicznych na ciała nieorganiczne, przyczem ciała utworzone przez ich czynność życiową ulegają dalszemu rozkładowi działaniem innych bakteryj potrzebujących tlenu tj. przez proces utlenienia rozłożonemi zostają na inne mniej złożone, więcej pojedyńcze ciała, które znów dalej mogą być zużyte na pokarm dla roślin. Do tego ostatniego gatunku należą bakterye siarkowe, rozpoznane dokładnie przez Winogradsky'ego. Te bakterye (wz. ustroje) mogą żyć w wodzie zawierającej nie zbyt wielkie ilości siarkowodoru (produktu przemiany materyi bakteryj gnilnych), gaz ten w wnętrzu swych komórek utleniać i gromadzić siarkę utworzoną przez utlenienie w tym celu, aby ją potem powoli zamienić na najwyżej utleniony przetwór a mianowicie na kwas siarkowy. Nie wytwarzają one zatem siarkowodoru, jak to dawniej przypuszczano, lecz rozkładają (utleniają) siarkowodór utworzony przez inne bodźce gnilne aż na kwas siarkowy, przyczem w razie obecności węglanu wapna ($CaCO_3$) tworzy się siarkan wapniowy ($CaSO_4$).

Fig. 174.

Komórki laseczkowate Beggiatoa roseo-persicina, 900 r. pow. Głowa rzadko znachodzącego się rodzaju, różniącego się od Beggiatoa alba zabarwieniem różowem swych form życiowych. a i b komórki laseczkowate opatrzone rzęsą; c taka sama komórka bez rzęsy, zawierająca wielką ilość siarki; d dwie komórki

powstałe przez podział zawierające wiele ziarn siarki.

Wolne kwasy przeszkadzają wzrostowi bakteryj siarkowych; występują one przeważnie przy tych procesach rozkładowych, przy których tworzą się gazy np. przy f-e-r-m-e-n-t-a-c-y-i b-ł-o-n-n-i-k-a.

Do bakteryj siarkowych należą dawno znane, ogólnie rozpowszechnione postacie jak Beggiatoa, Monas Okenii, Clathrocystis roseo-persicina, Ophidomonas sanguinea, Sarcina sulfurata i i. Te ustroje, głównie bakterya nitkowata Beggiatoa znaleść można zawsze nad brzegami i na dnie rzek, które unoszą z sobą wody zużyte zawierające większe lub mniejsze ilości ciał białkowatych. Takich wód zużytych dostarczają browary, cukrownie, krochmalnie, papiernie i garbarnie; w polach i rzekach poniżej podobnych fabryk znaleść można zatem Beggiatoa w zbitych pokładach i to zazwyczaj w takich miejscach, gdzie woda szybko płynie. Zamienia ona siarkowodór pochodzący z ciał białkowatych na kwas siarkowy, który łączy się na siarkan wapniowy z węglanem wapniowym znajdującym się zawsze w wodach rzecznych.

Fig. 175. Kolonia Beggiatoa wyrastająca na komórce glonu. Pow. 340 r.

Rośliny a, b i c są to całe rośliny; podstawa i szczyt wyróżniają się między sobą o tyle, że podczas gdy część podstawowa jest wyraźnie rozczłonkowaną i w niej każdy członek zawiera pojedyńcze tylko ziarnka siarki, to u szczytu rozczłonkowanie staje się mniej widocznem a ziarnka siarki występują w większej ilości. Wreszcie koniec nitki jest nie-

znacznie rozszerzonym ~~obok~~ i równocześnie są utworzone ~~ych~~ ziarników (micrococcus).

Obie nitki a i d są w pewnem miejscu śrubowato skręcone, co się często u Beggiatoa spotyka. e-h przedstawiają nitki częścią podstawową czepiające się komórki glonu, podczas gdy części szczytowe odpadły i pod postacią wężyków opatrzonych dwoma rzęsami pływają w wodzie jako samoistne twory.

Śluzowate masy składające się z Beggiatoa wyścielają dno potoków i otaczają kamienie i wszystkie stałe utwierdzone ciała, jak drzewo, sitowie i inne rośliny wodne, wreszcie gałęzie nurzające się we wodzie itp.

Jeżeli się kawałek tego śluzu bada pod mikroskopem, to widzi się, że tenże składa się z niezliczonych nierozgałęzionych nitek, których budowę rozpoznać można dopiero przy silniejszem powiększeniu. Pojedyńcze nitki są bardzo cieńkie, młode grube na 1 mikromilimetr (1 μ), starsze na 5 μ. Młodsze nie mają jeszcze nagromadzonej w sobie siarki, podczas gdy starsze zawierają większą ilość jej w ziarnkach rozmajtej wielkości. Budowę nitek rozpoznać często można nawet bez użycia odczynników; polega ona na rozczłonkowaniu na podłużne i poprzeczne laseczki, a w starszych nitkach na krążki i na koki. Za dodaniem wyskokowego roztworu barwiku anilinowego, siarczynu sodowego itp. budowa nitek staje się widoczniejszą. Stany rozwoju Beggiatoa przedstawione są na Fig. 174-178.

Fig. 176.

Kawałek nitki 900 r. pow., w którym pojedyńcze laseczkowate komórki rozpadły się na niskie walcowate krążki.

Fig 177.

Nitka 900 r. pow., w której walcowate krążki przez podłużne a zatem równoległe do osi nitki rozdzieliły się na ziarniki (mikrokoki).

Fig. 178.

Nitka pozornie nierozczłonkowana 600 r. pow. z wielką ilością nagromadzonej siarki.

Innym grzybkiem występującym często i w wielkich ilościach we wodach zużytych obfitujących w ciała białkowate, odchodzących z browarów, gorzelń, cukrowni, krochmalni itp. jest Leptomitus lacteus albo Saprolegnia lactea, porośl mleczny (kłaczak).

Fig. 179. Leptomitus lacteus.

N. 1-6 przedstawia rozmajte stany Leptomitus lacteus. m jądra znajdujące się w członkach; s przewężenia; ll' zalążnie; p pływki zdążające już do spoczynku, które się z lęgni l fig. 4. wyśliznęły; p' takie, które właśnie kiełkują i częściowo mają przewężenie na młodych wydłużeniach. Na fig. 1. ll' przedstawione są zarodki, które zdążyły do spoczynku wewnątrz lęgni. Przy s' jądra zamykają przewężenia członków i tworzą ścianę poprzeczną pomiędzy członka-

mi. Fig. 5. Pływki Saprolegnia lactea w chwili działania na nie jodu. Fig. 6. Szczyt nitki Saprolegnia lactea, której najmłodszy jeszcze nie zupełnie wyrośnięty członek wytwarza już nowy członek przy l.

Grzybek ten tworzy najpierwej na dnie wód szarobiałą pilśń, składającą się z nitek na kilkanaście centimetrów długich, i wyściela potem powoli całe dna małych wód, tak że zdaje się, jakoby dno wody wyłożone zostało niestrzyżonemi skórkami owczemi; powietrze jest przytem przejęte silną wonią, która zdaje się że nie pochodzi z rozkładu ciał organicznych w wodzie zawartych skutkiem działalności grzybka, lecz z powodu gnicia samego grzybka; ponieważ na i pomiędzy murawami Leptomitus bardzo licznie żyją zwierzątka wodne. Nie jest zaś (dotąd) jeszcze rozstrzygniętem (pytanie), czy Leptomitus lacteus należy do grzybków rozkładających siarkowodór.

Prawie zupełnie jednakowy wygląd obu grzybków Beggiatoa i Leptomitus jest często powodem ich zamiany; jednak mikroskopowe badanie kłaczków z dna wyjętych rozstrzyga od razu, który z tych grzybków mamy pod mikroskopem. Podczas gdy Beggiatoa składa się z bardzo długich n-i-e-r-o-z-g-a-ł-ę-z-i-o-n-y-c-h i cieńkich na 1-5 μ szerokich nitek, których budowę rozpoznać można dopiero przy bardzo silnem (to przy Leptomitus) powiększeniu ~~po~~ r-o-z-g-a-ł-ę-z-i-e-n-i-a ~~[illegible]~~. widoczne są już przy słabszem powiększeniu (fig. 17

Nitki tego ostatniego grzybka mają przewężenia, tak że zdają się być rozczłonkowanemi, podczas gdy nitki Beggiatoa okazują tylko ściany poprzeczne i nie mają przewężeń, ~~tak że~~ (więc) nie wyróżniają się od siebie pojedyńcze członki, ~~które~~ prócz tego są w porównaniu (z tamtemi owiele) krótsze, a między sobą prawie tak długie jak sze-

rokie.

Na fig. 179 (pod 1 przy 100 r. pow.) przedstawiony Leptomitus lacteus tworzy nitki kilkakrotnie rozgałęzione, na końcach ich znajdują się narządy rozrodcze (lęgnie l i l'), przy s widocznemi zaś są przewężenia. Rysunki 2 i 3 przedstawiają pojedyńcze gałęzie przy 300 r. pow., m oznacza jądra kómórkowe zawarte w każdym pojedyńczym członku, l lęgnie, w których przez wyróżnianie się treści kómórki tworzą się zarodki, występujące przy o pod N. 4. Przy N 4 zarodki p opatrzone jedną rzęsą, przy N 5 dwoma rzęsami wydostają się z lęgni i zaczynają częściowo kiełkować jak to przy p' jest uwidocznionem.

Oprócz opisanych znanych grzybków w wodach zużytych może znajdować się cała masa innych grzybków, szczególniej pewna liczba najrozmajtszych grzybków rozczepkowych (bakteryj), które rozpoznać można za pomocą bakteorologicznych metod powyżej opisanych, ~~jako też w celu stwierdzenia wyprowadzić czyste hodowle.~~

C. Zanieczyszczenie wód, ich szkodliwość i wykrycie.

Przy ocenianiu szkodliwości wód brudnych, zużytych, ze względów gospodarskich wz. przy wykrywaniu rzeczywistych szkód potrzeba prócz właściwego chemicznego rozbioru uwzględnić cały szereg okoliczności, które mogą stanowczo wpływać na oznaczenie; nie mam zamiaru w tym rozdziale opisywać właściwego przebiegu rozbioru chemicznego, ~~jak~~ lecz tylko przytoczyć jedynie kilka ważniejszych poglądów, które rzeczoznawca potrzebuje mieć na uwadze, jeżeli nie ma zbłądzić przy wydawaniu

swego orzeczenia. A mianowicie posłużyć może:

1. w pierwszej linii n-i-e t-y-l-k-o w-y-k-r-y-c-i-e s-z-k-o-d-l-i-w-y-c-h s-k-ł-a-d-n-i-k-ó-w z-a-w-a-r-t-y-c-h w o-d-n-o-ś-n-e-j w-o-d-z-i-e z-u-ż-y-t-e-j, l-e-c-z t-a-k-ż-e w w-o-d-z-i-e p-ł-y-n-ą-c-e-j, d-o k-t-ó-r-e-j z-u-ż-y-t-a w-p-ł-y-w-a a z-a-r-a-z-e-m i i-l-o-ś-c-i-o-w-i-c-h o-z-n-a-c-z-e-n-i-e;

Ponieważ nie tylko pewna oznaczona dopiero ilość szkodliwych składników przynosi szkodę, lecz bez względu na ich ilość wpływa niekorzystnie w rozmajty sposób, stósownie do celu, użycia wody.

Aby zatem otrzymać dowód, że pewna odchodząca, zużyta woda doprowadziła do strumienia lub rzeki pewien składnik szkodliwy przy uniemożliwiającym inne zastósowanie wody, potrzeba wziąść próbki:

a) z odnośnej, zakwestyonowanej wody zużytej, jakoteż z wszystkich odchodzących wód, które o ile możności r-ó-w-n-o-c-z-e-ś-n-i-e uwzględniać należy przy miejscu ujścia do potoku. Należy w ten sposób koniecznie postąpić, aby uniknąć potem zarzutu, że jeszcze i inne wody odchodzące przynoszą z sobą nieczystości. Aby zaś otrzymać dokładne próbki pośrednie z samych wód odchodzących, potrzeba się upewnić, że wzięte były podczas ruchu fabryki. Wiele przemysłowych fabryk wypuszcza brudną wodę zużytą tylko co pewien czas, albo o różnych porach i (wodę mającą rozmajty skład) zarazem. Potrzeba zatem stósunki te dokładnie zbadać i w danym razie brać próbki o rozmajtych porach i z rozmajtego gatunku odpływów.

b) z zakwestyonowanego strumienia powyżej jakoteż poniżej ujścia wody zużytej.

Dokładne wybranie tych obu próbek jest w wielu ~~razach~~ wypadkach bardzo trudne, ponieważ wody odchodzące muszą być przedtem bezwzględnie ~~koniecznem jest zupełne~~ dokładnie wymięszane ~~wszystkich wód odchodzących~~. Dokładne wymięszanie w korycie następuje jednak bardzo powoli; w równych, płaskich korytach może woda płynąć nawet przez dłuższą ~~czas~~ przestrzeń, zanim się zmięsza z brudną wodą dopływającą jednostajnie ale z jednej strony; trzyma się ona jednej strony łożyska i zanieczyszcza je w wysokim stopniu, podczas gdy woda po drugim brzegu wolną jest zupełnie od zanieczyszczeń.

Zakrzywienia w łożysku, tamki, krzaki ułatwiają wymięszanie. W małych potokach przyspieszyć można wymieszanie przez wrzucenie do wody chróstu.

Przy większych rzekach jest to niemożebnem a ponieważ próbkę potrzeba wybrać z rzeki p-o za ujściem do niej zakwestyonowanej wody, z-a-n-i-m wpadnie do niej jaki inny dopływ-potok albo rzeka, to aby dobrze zmięszaną próbkę wody otrzymać ~~musi się więc w takich wypadkach albo dokładną próbkę otrzymać~~, należy albo wybierać próbki za pomocą długiego czerpaka i to z obu stron, ze środka i z różnych głębokości rzeki, albo jeżeli się znajduje kładka lub most, spuszczać do wody na sznurku uwiązaną ~~do wody obwiązaną~~ próżną flaszkę w różnych miejscach koryta rzeki i i wyciągać ją dopiero po zupełnem napełnieniu się ~~flaszki~~ wodą.

Tak wybrane próbki pojedyńcze – im więcej ich jest, tem lepiej – mięsza się potem w większem naczyniu i część mięszaniny używa do rozbioru.

Starannie oczyszczone flaszki przed napełnieniem należy jeszcze pierwej ~~zawsze~~ odnośną wodą przepłukać i po napełnieniu zatkać nowemi korkami.

2. Ponieważ według dzisiejszych zapatrywań prawnych o kwestyi szkodliwości rozstrzyga ~~[illegible]~~ p-r-z-e-k-z-a-c-z-a-n-i-e ~~[illegible]~~ m-i-a-r-y u-ż-y-w-a-l-n-o-ś-c-i (odnośnie do dopływu) co d-o j-a-k-o-ś-c-i j-a-k-o-t-c-ż i i-l-o-ś-c-i,

~~i-l-o-ś-ć, to musi się~~ zatem prócz wybrania próbki wody w celu oznaczenia jej składu należy z-m-i-e-r-z-y i-l-o-ś-ć w-o-d-y: ~~i to~~ odnośnej wody zużytej jako też i wody potoku, aby na podstawie tego obrachować, o ile woda potoku zanieczyszczoną jest co do jakości i co do ilości.

Przytem potrzeba jeszcze uwzględnić, że ilość wody w łożysku bardzo rozmajtą jest w różnych porach roku, stósownie do ilości opadu atmosferycznego. Branie próbki wz. obrachunek potrzeba więc przeprowadzić dla niskiego, średniego i wysokiego stanu wody.

W pojedyńczych wypadkach ilość wody w ten sposób można oznaczyć, że w odpowiedniem miejscu urządza się osobne koryto albo przewał, przez który przepuszcza się c-a-ł-ą ilość wody i łapie się ją do podstawionego wymierzonego naczynia, albo ~~jeżeli się zmierzy~~ po zmierzeniu szerokości i głębokości warstwy wodnej u pionowego przewału ~~i ilość~~ obrachuje ilość wody według formułki:

$$\underline{Q} = \underline{Q}_{I} + \underline{Q}_{II}$$

albo $\underline{Q} = \underline{b} \cdot 2/3\, \mu \sqrt{2g}\, [(\underline{h}+\underline{k})^{3/2} \underline{k}^{3/2}] + \mu\, \underline{b}\, \underline{h} \cdot \sqrt{2g}\, (\underline{h}+\underline{k})^{1/2}\, \underline{h}_1$

przyczem μ = współczynnikowi tarcia od 0·5 – 0·8,

$\underline{b}$ = szerokości przewału,

$\sqrt{2g}$ = szybkości spadku po upływie pierwszej sekundy,

$\underline{h}$ = wysokości zupełnego przewału czyli różnicy pomiędzy spokojną dolną a górną wodą,

$\underline{h}_1$ = wysokości niezupełnej części przewału,

$\underline{k}$ = wysokości ciśnienia odpowiadającej wzmagającej się szybkości.

Jeżeli przewał jest zupełny, albo jeżeli woda poniżej stojąca niższą jest

niżeli szczyt przewału, to druga część równania Q_{II} przechodzi w 0, a pozostaje potem tylko pierwsza część formułki Q_{I}.

Ilość bieżącej wody przy większych rzekach obrachowuje się za pomocą pływacza Woltmann'a; jednak w każdym razie zalecam ~~jednak~~ aby o-b-r-a-c-h-o-w-a-n-i-e i-l-o-ś-c-i w-o-d-y u-d-a-ć s-i-ę do h-y-d-r-o-t-e-c-h-n-i-k-a.

3. Przy braniu próbki należy na miejscu przeprowadzić następujące b-a-d-a-n-i-a w-s-t-ę-p-n-e:

a) co do w-o-n-i, przyczem według okoliczności H_2S wykrywa się papierkiem napojonym octanem ołowiowym, amoniak odczynnikiem Nessler'a.

b) co do w-y-g-l-ą-d-u z-e-w-n-ę-t-r-z-n-e-g-o, czy jest jasną i czystą, mętną lub białawą, czy zawiera ciemne lub czarne męty. Nie należy jednak n-i-g-d-y oceniać czystości z samego wejrzenia. Jasne i czyste wejrzenie mająca woda może mieć według okoliczności własności więcej szkodliwe, niżeli mętna woda, jak również jasna woda może się brudną wydawać od ciemnego szlamistego koryta.

c) co do o-d-d-z-i-a-ł-y-w-a-n-i-a; czy oddziaływa kwaśno lub zasadowo, przyczem używać ~~się~~ potrzeba bardzo czułych papierków odczynnikowych.

d) co do c-i-e-p-ł-o-t-y; nawet czysta woda (z kotłów) szkodliwą być może do niektórych celów jeżeli ma wyższą ciepłotę, jak również o tyle jeszcze niekorzystnie wpływa, ~~gdyż~~ że przyspiesza w potoku procesy fermentacyjne.

4. Przy ocenianiu szkodliwości wody potoku zanieczyszczonej przez wody zużyte potrzeba uwzględnić, że taka woda z-d-o-l-n-ą j-e-s-t o-c-z-y-ś-c-i-ć s-i-ę s-a-m-a

p-r-z-e-z s-i-ę. Takie d-o-b-r-o-w-o-l-n-e c-z-y-s-z-c-z-e-n-i-e s-i-ę wody rzecznej polega na tem, że doprowadzone do niej organiczne ciała, siarkowodór albo połączenia siarki u-l-l-n-i-a-j-ą i zamieniają się w gaz pod działaniem drobnoustrojów, albo ~~np. że~~ jak kwasy z-o-b-o-j-ę-t-n-i-a-j-ą się ~~przez~~ od węglanu wapniowego zawartego w wodzie lub w łożysku rzeki.

Osadzanie zawieszonych ciał szlamistych w dołach nad brzegami rzek albo przed tamami n-i-e może być uznane jako dobrowolny przebieg czyszczenia, ponieważ osiadły szlam poruszony znowu lub przy wezbraniu wody porwany zostaje naraz i przez to wywiera szkodliwy wpływ jeszcze w ~~pod~~wyższym stopniu. Na tej samej zasadzie także i sposób, przy którym szkodliwe metaliczne połączenia strącone i czasowo osadzone zostają przez równoczesny dopływ wody zawierającej wapno albo siarkowodór, nie może być uważanym za proces dobrowolnego czyszczenia się, ponieważ ciała te w innym czasie i pod inną postacią ~~wystąpią~~ wystąpią napowrót zawsze jako szkodliwe składniki. Gdy więc potrzeba uwzględniać podobne strącanie lub dobrowolne ~~wy~~czyszczenie się wody, to próbkę zanieczyszczonej wody potoku p-o-t-r-z-e-b-a b-r-a-ć n-a t-e-m m-i-e-j-s-c-u, g-d-z-i-e s-ą ś-l-a-d-y s-z-k-o-d-l-i-w-e-g-o d-z-i-a-ł-a-n-i-a wody.

Np. jeżeli woda zużyta zanieczyszcza wodę w strumieniu, i to zanieczyszczenie występuje jeszcze przez dwie godziny drogi poniżej wpływu nieczystej wody, to nie jest dostatecznem oznaczyć zanieczyszczenie zaraz poniżej ujścia wody nieczystej, lecz wykryć je należy także na odnośnem miejscu odległem na dwie godziny drogi poniżej ujścia i to nawet przy wysokim, średnim a nawet też przy niskim stanie wody.

5. Przy ocenianiu szkodliwości wody w strumieniu zanieczyszczonym ~~w~~ zużytą wodą po-
trzeba wogóle u-w-z-g-l-n-i-ć z-a k-a-ż-d-y-m r-a-z-e-m c-e-l u-ż-y-t-k-o-w-a-n-i-a w-o-d-y.
Ponieważ ~~szkodliwe~~ wodne części ~~wody~~ zawarte we wodzie zużytej w rozmaity sposób działają szkodliwie dla pojedyńczych celów użycia wody z potoku jak dla hodowli ryb, przy pojeniu bydła, dla celów przemysłowych, na grunt i dla roślin.

Wody nasycone pudrzelą tj. nawiewające gnijące lub zdolne do gnicia, zwłaszcza
nieorganiczne azot nawierające są ze względów zdrowotnych bez wyjątku szkodliwe, korzystne zaś
a nawet poszukiwane ~~dla celów gospodarczych~~ w celach rolniczych. Woda nawierająca w 1 l 1 gm. soli kuchennej
szkodliwą jest do nawadniania gruntów, zbożną zaś dla hodowli ryb i na napój dla bydła.

Ryby zamieszkujące wody słodkie mogą się przyzwyczaić do wody zawiera-
jącej 5-6 gm. soli w 1 l, a woda nawierająca zaś 2-3 gm. soli w 1 l gasi pragnienie u bydła.

Dla tego należy całkiem dokładnie rozróżniać pytania co do szkodliwości
wody przeznaczonej do poszczególnych celów użycia i jeżeli zachodzi potrzeba ~~należy~~ dowiedzieć ilościowo szko-
dliwe składniki zawarte w wodzie, to w poszczególnych wypadkach postępuje się w spo-
sób następujący:

a) Szkodliwość dla hodowli ryb.

Świerzbić jest można bardzo łatwo w obec faktu
~~Wydostające się z potoku~~, gdy się ryby usuną z potoku po
wpuszczeniu do niego wody zużytej. W innych razach wykryć można wprost w rybach wła-
ściwie w 4gm czasie uśmierconych albo w żywych umyślnie w tym celu ~~stopniowych~~ szkodliwe cia-
ła jak miedź, cynk, ołów, arsen, cząstki wapienne, odpadki barwikowe, jeżeli się ~~je~~ osobno
~~ciało~~ mięso (osobno umieszczonej, zbada na nahwesłyżowany szkodliwy składnik w podobny spo-

sób jak przy poszukiwaniu trucizn w trupie.

W innych wypadkach daleko trudniejszą jest odpowiedź, zwłaszcza jeżeli zanieczyszczenia pochodzą z kilku różnorodnych dopływów, albo jeżeli składniki wody zużytej zmieniają się według stanu powietrza i pory roku. W ten sposób działają wody zużyte zawierające w zawieszeniu organiczne ciała jak np. odpadki kuchenne, odpadki z ustępów itp. (które nie są szkodliwe w stanie świeżym, lecz dopiero, gdy przejdą w zgniliznę, ~~tak że z jednej strony~~ w obec czego zabranym został z wody tlen dla ryb potrzebny, gdy z drugiej strony w miejsce jego pozostają trujące ciała jak: siarkowodór, amoniak, ptomainy itd. (Ryby zatrzymują się ~~przyjemnością~~ chętnie w tych miejscach, gdzie wylewane bywają w stanie świeżym odpadki tego rodzaju; pożywają też one chętnie wydzieliny ludzkie.)

Do dziś robione doświadczenia szczególniej przez e. Weigelt'a nad szkodliwością dla ryb rozmajtych składników zawartych w wodach zużytych — jakto sam Weigelt twierdzi — mogą tylko w bardzo rzadkich wypadkach zgadzać się z naturalnemi stosunkami. Albowiem te doświadczenia są w ten sposób prowadzone, że ryby z małego zbiornika zawierającego zdrową wodę przenoszone zostają do zbiornika z zakażoną wodą, przyczem obserwuje się na nich działanie tej wody. Tutaj ujemnie wpływać już może nagła zmiana miejsca pobytu i zmiana wody, podczas gdy działanie to odbywa się w przyrodzie powoli; przyczem ryba nie jest pozbawioną wolności i swobodnego poruszania się. Dla tego jeżeli według okoliczności ~~zajdzie może~~ zachodzi potrzeba zrobienia bezpośredniego doświadczenia z pewnem ciałem, to w takim razie należy odpowiednie gatunki ryb umieścić w odpowiednio wielkim zbiorniku, przyzwyczaić przez dłuższy czas do zmiany wody i miejsca pobytu i dopiero

potem dolewać odnośnego ciała do wody przepływającej, wreszcie zwiększać jego ilość, dopóki się nie spostrzeże złych skutków. (Pojedyńcze gatunki ryb są ~~czułe~~ w nader rozmajtym stopniu czułe względem jednego i tego samego ciała; pstrąg jest o wiele czulszym od karpia, ten zaś o wiele znowu czulszym niżeli ~~[illegible]~~ lin.)

b) Szkodliwość dla chowu bydła.

Wszystko to co się odnosi do ocenienia ~~tyczy~~ szkodliwości wody dla bydła pobieranej z nieczystych strumieni, polega na tych samych zasadach, co i ocenienie wody dla ludzi.

W prawdzie gospodarskie zwierzęta domowe nie są tak czułe jak człowiek i mogą jednorazowo wypić bez szkody tak nieczystą wodę, którejby człowiek bez uszczerbku swego zdrowia nie mógł przyjąć; mimo to dla gospodarskich zwierząt żądać należy tak czystej wody jak dla ludzi. Odnosi się to szczególniej do zwierząt dojnych, których mleko łatwo przyjąć może pewne nienaturalne własności; cielne i źrebne zwierzęta łatwo mogą porzucić przez pojenie ich wodą zanieczyszczoną ~~pudretą i~~ przeczyszczającemi solami (chlorkami, siarkanami, azotanami w większych ilościach) i pudretą; ~~niezdrowa~~ woda nieczysta wywołuje u koni zaburzenia w trawieniu i kolki.

Bezpośrednio trujące lub po pewnem nagromadzeniu się w ustroju zabijające działające składniki (jak ołów) wykrytemi być mogą w padlinie. Ten sam przypadek zachodzić może, gdy zwierzęta najedzą się paszy (siana), które wyrosło na gruncie zraszanym ~~pod wpływem~~ nieczystą wodą np. zawierającą siarkan cynkowy, połączenia ołowiu lub miedzi itp. Składniki te znaleść można w nadmiernej ilości w odchodach, albo jeżeli zwierzę padło w resztkach paszy znajdujących się w żołądku i w kiszkach a podług okoliczności także i w moczu.

~~Ponieważ~~ Prócz bezpośredniego szkodliwego działania (zanieczyszczających) składników (w stanie rozpuszczonym będących) w wodzie do pojenia przeznaczonej potrzeba jeszcze uwzględnić, czy zwierzęta nie zjadły także paszy, któraby zawierała te składniki już to mechanicznie do niej przyczepione, już to zaasymilowane.

Rośliny pobierają mniejsze lub większe ilości rozpuszczalnych połączeń cynkowych, miedziowowych albo ołowiowych i te, jak również wolne kwasy i siarkan żelazawy itd. wytwarzają tz. kwaśną czyli nienormalną paszę, w której ~~zniszczonym~~ zmienionym jest naturalny stósunek zasad do kwasów. Powyżej ~~sza~~ określona pasza jako też taka, która wyrosła pod w-p-ł-y-w-e-m p-o-p-i-o-ł-ó-w k-r-u-s-z-c-o-w-y-c-h może być przyczyną nienormalnych zmian we krwi, osobliwych chorób kości, ogólnego wycieńczenia itp. (Por. niżej).

Przy rozstrzyganiu pytania co do szkodliwości dla bydła płynącej wody ~~w strumieniu~~ zanieczyszczonej ~~wody~~ bardzo trudno będzie przeprowadzić próbę na zdrowem zresztą zwierzęciu a to ze względu na koszta ~~ów~~, ~~xx~~ za zasadę przyjąć jednak można, że składniki wody zużytej nienormalne i nieznachodzące się w czystej wodzie albo takie, które zmieniają naturalne własności wody, albo wytwarzają nienormalną paszę, ~~pod ich wpływem wyrosłą~~, uważać należy jako szkodliwe ~~przy~~ dla ~~hodowli~~ bydła.

c). Szkodliwość dla celów przemysłowych.

Tutaj też w ogólności za regułę przyjąć można, że wszystkie składniki, wód zużytych, które wody rzeczne niezdatnemi czynią do użytku dla ludzi i zwierząt, są również szkodliwe do celów przemysłowych.

Mętna, szlamem lub barwikami zanieczyszczona woda nie nadaje się do

płukania, mycia, wybielania i do kotłów. Nienormalne ilości chlorków (sodowego, wapniowego, magnowego) albo siarkanów są przyczyną tworzenia się twardych mydeł, wz. osadu w kotle, nadżerają ściany kotłów, przyspieszają rdzewienie (utlenienie się) części maszyn itd.

Niektóre przemysłowe przedsiębiorstwa (cukrownie, krochmalnie, gorzelnie, browary, barwiernie itp.) potrzebują właśnie bardzo czystej wody. I tak np. (większa ilość chlorków obniża wydatek cukru z buraków cukrowych, organiczne nieczystości są przyczyną nienormalnej fermentacyi itp.

d) Szkodliwość dla gruntu.

Jeżeli wody rzecznej zanieczyszczonej wodą zużytą używa się do skrapiania gruntów, to szkodliwość jej wystąpić może w trzech kierunkach:

α) przez to, że zawieszony i rozszlamowany w niej tlenek żelaza, glina, organiczne włókna, popiół, szlaki i żużle zamulają grunt i pokrywają go złą, dla roślinności nienaturalną warstwą, dalej zatykają pory, zmniejszają przypływ powietrza, zakwaszają grunt;

β) przez to, że doprowadzają bezpośrednio do gruntu nienormalne i trujące ciała, jak połączenia siarki, tlenki metali, kwas arsenawy, siarsinek amonowy (z wody od fabrykacyi gazu) barwiki itp., które albo wprost szkodliwie na rośliny działają, albo jak połączenia siarki, barwiki itp. zmieniają przebieg utlenienia w gruncie a po utlenieniu się wytwarzają szkodliwe składniki.

γ) przez to, że one w stanie rozpuszczonym, jak wolne kwasy mineralne albo chlorki (sodowy, wapniowy, magnowy) albo jako siarkany (żelaza, miedzi,

cynku) wyługuwują główne pożywki gruntowe, jak potas, wapno, magnezyę i z czasem pozbawiają grunt tych składników. Woda zawierająca sól kuchenną, chlorek wapniowy i magnowy rozpuszcza większą ilość składników gruntu niż woda przekroplona (od ~~0.5~~ (0.5 -1.0 gm na 1 l.) a nawet mała ilość siarkanów metali działa niekorzystnie w ten sposób, że rozkłada węglany, próchniczany albo krzemiany wapna, magnezyi i potasu, skutkiem czego łatwo rozpuszczalne siarkany zostają wyługowane ~~podczas gdy~~ a tlenki metali pozostają w gruncie i w nim się gromadzą.

Chlorki i inne nie absorbowane ~~ujące~~ ~~się~~ sole działają wreszcie w ten sposób szkodliwie, że powodują ścisłe układania się cząstek gliny a tem samem grunt b-a-r-d-z-o z-a-m-u-l-a-j-ą, co może być przyczyną zupełnej jego nieurodzajności (str. ~~88~~).

Aby zatem odpowiedzieć na pytanie co do uszkodzenia gruntu wodą rzeczną, która jest zanieczyszczoną wodami zużytemi, potrzeba według okoliczności nie tylko znaleść w samym gruncie odnośny składnik lub sól, lecz udowodnić także zbite złożenie gruntu i zawartość mniejszych ilości wapna, magnezyi, potasu itd. odpowiednio do ilości tych ciał, zawartych w pobliskim gruncie tego samego gatunku, który jednak nie był skrapiany zakwestyonowaną wodą.

P-r-ó-b-k-ę g-r-u-n-t-u wybiera się według wskazówek na str. ~~5~~ podanych; w 4 do 8 miejscach zakwestyonowanej powierzchni wybiera się próbki tak z gleby jak i z podglebia, wreszcie w ten sam sposób z wyżej, o ile możności w pobliżu, położonej płaszczyzny (łąki, roli, lasu), należącej do tego samego gatunku gruntu, na którą jednakże odnośna woda ani się nie dostała, ani też dostać nie mogła. Jeżeli rozchodzi się o uszko

272.

w pobliskiej okolicy należy wyszukać ~~tylko~~ powtóre co do rodzaju gruntu tych ks. nie-
dzienic tak, by ~~dobrze będzie, jeżeli w okolicy znaleźć będzie można~~ ~~Tutaj należy~~ ~~do tego~~
~~skrapiana jednakże tą niebytą wodą i z niej wybrać zdrowy próbki.~~
~~w jakimkolwiek gruncie i miejscu spisane~~ ~~w okolicznej wody, aby z niej wybrać dwanaście próbek.~~

Jeżeli wreszcie w podglebiu znajduje się podłoże z kamieni wz. pojedyńcze odłamki kamieni, ze zwietrzenia których powstał grunt, to należy je starannie zebrać i zbadać ich skład, ponieważ to może za dowód służyć, że ~~się~~ że nienormalne składniki (nie znachodzą się ~~tutaj~~ w kamieniach gruntowych.

Jeżeli zaś pewna powierzchnia (jest usiarkowana) w rozmaitym stopniu ~~usiarkowana jest~~, to próbki wybrać należy z poszczególnych miejsc i rozbierać je oddzielnie.

Nie należy się jednak nigdy niedowolnie jedną przeciętną próbką tak zepsutego jakoteż i zdrowego gruntu, lecz wybrać więcej próbek, co najmniej dwie, a kiedy idzie się rozchodzi o więcej parcel, to byle próbek podwójnych, wiele jest parcel zakwestyonowanych.

Wybrane próbki gruntowe (stale) rozbiera się (według j-ego S-m-a-k-o-w-e-g-o sposobu:
~~przygotowuje się jednakowo do tego~~ ~~rozbierania~~ np. 100 gm. ziemi zobuje się z 150 cc. czyst. HCl i 250 cc. wody przez dwie godziny i ubijetnia wygotowaną wodą. W ~~tym~~ roztworze oznacza się zasady należące do nienormalnych składników ziemi jakoteż i zasady właściwe ziemi, kwas siarkowy itp. według str. ~~26~~-~~29~~.

Chlor oznacza się osobno według str. ~~42~~, w 50 cc. przesączu, otrzymanego po wymięszaniu 100 gm gruntu z 1000 cc wody przechroplonej. O-t-ó-w wykrywa się według str. ~~45~~ w roztworze otrzymanym za pomocą kwasu azotowego, a-z-o-t-e-m zaś według str. ~~47~~.

W gruntach uszkodzonych przez chlorki, ~~albo~~ siarkany albo azotany znaleźć mo-

żna zazwyczaj stosunkowo mniejsze ilości kwasu siarkowego, azotowego albo chlorków, niżeli w gruntach nieuszkodzonych. To można tem objaśnić, że chlorków, jako takich grunta nie absorbują a siarkany i azotany rozkładają się w ten sposób, że kwas siarkowy i azotowy połączone z innemi zasadami (z wapnem itd.) spływają z wodą do nawodniania użytą.

e) Szkodliwość dla roślin.

Jeżeli kawałek gruntu obsadzony drzewami pożytecznemi uszkodzonym jest przez wodę zużytą, to rozpoznać to można już po roślinności, albo po nędznym stanie tejże, albo po wystąpieniu nienormalnych roślin (np. fiołków cynkowych w obec połączeń cynkowych, łobody mączyńca, Atriplex hastata w obec soli kuchennej), dalej po wykrzywionej, skarłowaciałej roślinności, lub po zamieraniu jej. Potrzeba zatem dokładnie porównać roślinność zakwestyonowanej z roślinnością zdrowej powierzchni i oznaczyć dokładnie znalezione różnice, ponieważ według okoliczności nienormalny stan roślinności może pochodzić od zmian powietrza (przymrozków, suszy itp.); z drugiej strony należy zbadać rośliny wz. drzewa czy nie chorują z powodu owadów lub grzybów. Jeżeli zaś grunt jest wilgotny, moczarowaty, to nienormalności te mogą być do pewnego stopnia spowodowane samą własnością gruntu.

Można też tam, gdzie to jest możebnem, zebrać bliższe wiadomości o stanie i wzroście roślin i drzew tj. o pożytku jaki przynosiły przed i po działaniu nieczystej wody, jużto przez na podstawie dokładnie i sumiennie prowadzonych ksiąg lub zeznań świadków.

Tem jednak nie potrzeba się jeszcze zadawalniać. Gdzie zachodzi widoczne uszkodzenie roślinności nie dające się niczem innem wyjaśnić, tam należy szkodliwe składniki wykryć tak na roślinach jakoteż i w roślinach.

W prawdzie niektóre składniki dla roślin szkodliwe np. kwas arsenawy – który rozkłada pierwoszczę w korzeniach – przechodzą do nadziemnych części roślin tylko w nadzwyczaj małej ilości, to inne, jak siarsinek amonowy, – jeżeli nawet przez rośliny pobrane będą – doznają natychmiast rozkładu, tak że jest bardzo trudno wykryć je potem w roślinach; lecz ~~jest pewien~~ prócz tego jest jeszcze cały szereg takich szkodliwych ciał, które zostają wprost pobrane i można je wykryć w ilości zwiększonej, jak np. chlorki, siarkany metali itp.

Zatem, w celu oznaczenia ich należy wybrać dobre przeciętne próbki w czasie najżywszego rozwoju a zatem najlepiej w czerwcu do połowy lipca; tak z roślin wz. drzew uszkodzonych i z drzew zdrowych z pobliskiej okolicy, rosnących na tym samym ~~gatunku~~ rodzaju gruntu i obie próbki w równy sposób po spopieleniu zbadać na zakwestyonowane składniki (por. „popiół z roślin".)

Z drzew zbiera się w tym celu korzenie, drewno, gałęzie i liście i każde osobno badaniu poddaje, osobno również rozbiera się kłącze wz. korzenie, źdźbła, liście i nasiona. Zbadanie popiołu na azot, tłuszcz ~~włókien drzewnych~~ itp. itp. może również posłużyć do ocenienia, o ile na jakość roślin użytecznych wpływa zanieczyszczona woda.

f) Szkodliwość dla wody gruntowej i studziennej.

Zanieczyszczona woda w strumieniu lub rzece może też podług okoliczności szkodliwy wpływ wywierać, ponieważ przesiąkać może przez grunt, zbierać się w wodzie gruntowej i dostawać się do studzien. Ten sam przypadek zachodzi, jeżeli woda deszczowa przepływa przez kupy gruzów i żużli albo przez wypałki z iskrzyku żelaza albo nakoniec jeżeli woda przedostaje się do ziemi ze zbiorników, w których ~~się~~ wody zużyte ~~oczy-~~

~~stanja lub wyjątkowo~~ bywają poddawane oczyszczeniu lub wyjaśnieniu.

W takich razach wykryć potrzeba zakwestyonowane składniki albo ciała z ich rozkładu powstałe wprost w wodzie gruntowej lub śródziemnej. ~~I tak~~ A że siarkany metali wz. wolny kwas siarkowy albo solny rozkładają się w gruncie z węglanem wapniowym wz. magnezowym na siarkany ziem alkalicznych i na nierozpuszczalne węglany metali, w takich wypadkach ~~jeżeli~~ gdzie chociaż nie wykryje się pierwotnych siarkanów wz. wolnych kwasów, to przynajmniej zwiększoną ilość siarkanu wz. chlorku wapniowego lub chlorku magnezowego.

Rozumie się, że przy tem rozbiorze równocześnie należy wody gruntowe albo śródziemne za miejsc potrzonych powyżej wody zakażonej.

W tym celu poleci się można wybieranie próbek wody gruntowej na kilku miejscach pomiędzy zakwestyonowaną studnią a źródłem zakażenia, aby bieg tegoż w ziemi wyśledzić i udowodnić łączność jego pomiędzy niem a studnią.

W powyższych słowach przytoczyć chciałem najważniejsze poglądy jakiemi się kierować potrzeba przy rozstrzyganiu pytań odnoszących się do zanieczyszczeń wody i ich szkodliwości. Tem mniej można podać przepisy do rozbioru brudnych wód, ponieważ jest rzeczą całkiem niemożebną, podać reguły, którychby się zawsze należało w każdym poszczególnym wypadku, ponieważ okoliczności towarzyszące mu są zawsze odmienne.

Chemiczny rozbiór tylko w bardzo rzadkich wypadkach nastręcza pewne zanadrzeń. Odnośnie do szkodliwości obcych składników zawartych w wodach różnych dalsze wyjaśnienia znaleźć można w podręczniku autora niniejszego dzieła a mianowicie: „Die Verunreinigung der Gewässer, deren Beurtheilung etc. Ber-

lim 1884", a to, czego tam niedostaje, trzeba przez nowe specyalne badania uzupełnić.

Uszkodzenie roślinności przez dym i pył.

Prócz uszkodzeń gruntu i roślin przez wody odpływające z fabryk, pył i gazy wydzielające się z nich są często przedmiotem narzekań i skargi wnoszonych przez właścicieli niemskich mających swe posiadłości w okolicach przemysłowych.

Chemicy są więc nieraz najwłaściwszemi dowodzicielami uszkodzeń tego rodzaju, dla tego podam tutaj w krótkości w jaki sposób wykryć można podobne uszkodzenia.

Odpowiednio do przyrody ciała przerabianego w hucie albo w fabryce, gotowego przedmiotu i odpadków badanie chemiczne skierować należy do rozbioru szkodliwych gazów np. kwasu siarkowego, kwasu siarkawego, rozpuszczalnych siarkanów metali, chlorków metali, chloru, kwasu solnego, amoniaku, siarkowodoru, fluorku wodu, albo tlenków metali, sody, wapna, czystek węgla itp.

I. Wykrycie uszkodzeń wyrządzonych przez gazowe i kwaśne składniki dymu.

S-z-k-o-d-l-i-w-e d-z-i-a-ł-a-n-i-e kwaśnych składników dymu polega, według Jul. Schroeder'a na tem, że kwasy wz. rozpuszczalne siarkany metali i chlorki osadzają się z parami wodnemi nawałem w powietrzu na liściach i innych częściach roślinnych, że wyciągają wodę z ciała roślinnego, że zmniejszają transpiracyę liści i igieł, przez co zmieniają normalne krążenie wody, ~~przez~~ co powodują powstają zaburzenia w

organizmie roślinnym, kończące się po pewnym czasie zamarciem rośliny lub drzewa.

Według mniemania C. Nägeli'ego oddziaływanie ilości wody (i kwasu przez kwas siarkawy) nie jest w tym wielkie, aby wywołać uschnięcie i zamarcie rośliny. Nägeli przypuszcza, że kwas (siarkawy) upośledza czynność życiową pierwiastki w komórkach liści, tak że obsychanie liści jest jeno tylko drugorzędnem zjawiskiem, które zawsze występuje, gdy w tkance liści powstają zaburzenia w normalnym procesie życiowym wywołane przez szkodliwe przyczyny.

Jakkolwiek będzie zapewne rodzaj działania kwaśnego dymu, to jednak o jego szkodliwości wątpić nie można. Lecz także i tutaj przy wykrywaniu uszkodzeń uwzględnić potrzeba cały szereg okoliczności, aby nie błądzić przy orzeczeniu.

II. Badanie wstępne i oglądanie.

W celu wykrycia tych uszkodzeń potrzeba najpierwej

1. uwzględnić o-d-p-o-w-i-e-d-n-i (c-z-a-s) do brania próbki i oglądania.

Ponieważ szkody wyrządzone przez kwaśne gazy i pary metaliczne mają wielkie podobieństwo do uszkodzeń powstałych przez p-r-z-y-m-r-o-z-k-i albo p-o-s-u-c-h-e, to próbki należy brać podczas najżywszego wzrostu i w czasie, w którym nie ma (~~występują~~) ani przymrozków ani posuchy. Najodpowiedniejszą porą zatem jest rzeczywiście i pierwsza połowa lipca. Przytem należy się jeszcze przekonać, czy w danej okolicy i danym czasie nie panowały przymrozki lub duższe posuchy. Brania próbki nastąpić musi zatem po obejrzeniu i zbadaniu panujących stosunków roślinności panujących w pobliskiej i w dalszej okolicy od zaktualizowanego źródła szkodliwego. Przytem

2. potrzeba zwracać uwagę na wiatry panujące w tej okolicy.

Mianowicie, jeżeli panują południowe, południowo-zachodnie i zachodnie wiatry, jak w ogóle w środkowej Europie, to uszkodzenie pochodzące od dymu silniej występować musi w kierunku wschodnim i północnym niż na przeciwnej stronie, i to o tyle więcej, że wiatry południowo wschodnie i zachodnio północne są więcej przesycone wilgocią niż wiatry wschodnie. W zamkniętych dolinach dymy te nie stósują się ~~do ogólności~~ w ogólności do wiejących wiatrów, lecz według okoliczności mają jeden lub tylko dwa kierunki i przeważnie zawsze w tych kierunkach się układają.

Także i na wolnej płaszczyźnie w czasie wilgotnego powietrza układają się te dymy dosyć często regularnie i tam przeważnie wywołują szkody, podczas gdy bliżej i dalej położone miejscowości oszczędzone zostają wz. nie doznają zewnętrznych uszkodzeń.

Przedewszystkiem należy baczyć

3. na z-e-w-n-ę-t-r-z-n-e z-j-a-w-i-s-k-a i o-z-n-a-k-i roślinności i te dokładnie oznaczyć.

Na m-u-r-a-w-a-c-h występują przy uszkodzeniach przez kwaśne dymy często żółto lub brunatno zabarwione miejsca, na których wzrost trawy jest albo zupełnie zatamowany, albo na których pojedyńcze stare źdźbła rozróżniają się od zdrowych rdzawą, żółtą barwą.

Uszkodzone d-r-z-e-w-a mają korę zczerniałą a nieraz nawet całkiem ponadżeraną od strony zwróconej do źródła szkodliwego, ~~nieraz nawet całkiem ponadgryzaną~~, strona zaś przeciwna ma zupełnie normalny wygląd.

K-o-r-o-n-y d-r-z-e-w zamierają pod silniejszem działaniem par kwaśnych, gałęzie tracą liście i czernieją.

Przeważnie jednak uwagę zwracać należy na l-i-ś-c-i-e wz. s-z-p-i-l-k-i drzew ogrodowych, owocowych i leśnych.

Szczególniej charakterystycznemi są żółto brunatne brzegi blaszek liściowych i podobnie zabarwione pomiędzy nerwami liścia, znajdujące się mniejsze lub większe plamy, których brzegi dosyć często ~~się~~ są jeszcze ciemniej zabarwione. Przy silniejszem działaniu żółknie cały liść prócz wązkiego paska z obu stron nerwu głównego.

Liście drzew s-z-p-i-l-k-o-w-y-c-h są znowu o wiele czulszemi na działanie gazu, ponieważ na nich występują najpierwej oznaki uszkodzenia. Nieraz całe gałęzie pozbawione zostają szpilek, albo przynajmniej zżółkłe szpilki wyróżniają się bardzo znacznie od ciemno zielonej barwy zdrowych osobników.

Następujące rysunki dają obraz zewnętrznego wyglądu podobnie uszkodzonych liści; w ten sposób są one przedstawione w dziele Jul. Schröder'a i C. Reuss'a zatyt. „Die Beschädigung der Vegetation" Berlin 1883.

Fig. 180 przedstawia liść dębu, fig. 181 liść brzozy, fig. 182 liść kaliny, fig. 183 i 184 liść buku, fig. 185 liść lipy, fig. 186 słabiej, fig. 187 silniej uszkodzoną gałązkę świerku, fig. 189 modrzew — ~~jeszcze~~ jasne miejsca są żółte lub żółto brunatne i oznaczają uszkodzenia; rysunki te robione są z natury, uszkodzenia zrządzone są przez kwas siarkawy wz. siarkowy, podczas gdy liść jabłoni fig. 190 i liść gruszy fig. 192 nosi na sobie uszkodzenia zrządzone przez kwas solny w pobliżu fabryki, która sól kuchenną przerabia na kwas solny i sól glauberską.

Uszkodzenia powstałe ~~pod~~ przez działanie kwasu solnego wyglądają zupełnie inaczej od uszkodzeń wywołanych kwasem siarkawym wz. siarkowym; mimo to liście

poddane na sztuczne działanie kwasu siarkawego i solnego wykazywały przy doświadczeniach Schröder'a i Reuss'a zupełnie jednakowe uszkodzenia brzegów.

Według ogólnego mniemania u roślin ~~Jest powszechnem mniemaniem, że~~ (wystąpić mogą n-i-e-w-i-d-o-c-z-n-e u-s-z-k-o-d-z-e-n-i-a, z-m-n-i-e-j-s-z-e-n-i-e s-i-ę w-z-r-o-s-t-u (mniejsze pierścienie roczne u drzew) z powodu zakłóconej czynności liści, mimo że (na nich) nie można rozpoznać jeszcze zjawisk chorobowych; albowiem stan chorobliwy wtenczas jest już wysoko rozwinięty ~~wtenczas już jest wysoki stan chorobliwy~~, gdy się już choroba na zewnątrz na liściach objawia.

Wszystko to jest z resztą zupełnie słuszne, oznaczenie jednak podobnych strat należy do najwyższych trudności. (Kraft podaje w tym celu nawet matematyczną formułkę).

W każdym razie ocenienie podobnego ubytku wzrostu (tz. niewidzialnej straty) najlepiej pozostawić doświadczonemu leśniczemu lub dobremu gospodarzowi (wz. botanikowi — fizyologowi); chemik zaś najlepiej postąpi, gdy się wstrzyma od wydania ~~nie będzie~~ (~~wydawać~~ orzeczenia.

Fig. 180 Liść dębowy.
Fig. 181. Liść z brzozy.
Fig. 182. Liść z kaliny.
Fig. 183. Młody liść bukawy.
Fig. 184 Starszy liść bukawy.
Fig. 185 Liść z lipy.
Fig. 186 Mało uszkodzona gałązka z świerku.
Fig. 187 Mocno uszkodzona gałązka z świerku.
Fig. 188 Gałązka z sosny.

(Liście wz. szpitki fig. 180–189 są uszkodzone przez kwas siarkawy wz. siarkowy.)

Fig. 189. Gałązka z modrzewia.

Fig. 190. Liść z jabłoni (uszkodzony przez kwas solny).

Fig. 191. Liść z grusz } (uszkodzone przez kwas solny).
Fig. 192. Liść z wiśni }

4. Rozmaity stopień choroby u pojedyńczych gatunków drzew i niemiotłodów.

Pojedyńcze gatunki drzew i niemiotłody posiadają rozmaity stopień czułości wz. odporności na działanie kwaśnego dymu. Niektóre wrażliwe odmiany okazują widoczne znaki choroby już przy działaniu bardzo małych ilości gazu; inne mniej wrażliwe mogą pobrać nawet znaczne ilości szkodliwego ciała i nie okazują tego na pozwnątrz.

W ogólności można na pewno twierdzić, że na odporność roślin wpływa mniej lub więcej sprzyjająca właściwość gruntu dla odnośnej rośliny, jakoteż klimatyczne warunki, zatem, że te rośliny okazują najwyższą odporność, którym najwięcej sprzyjają normalne warunki odnośnego gruntu i klimatu.

Na podstawie licznych obserwacyi i doświadczeń Schröder i Reuss ułożyli następującą liczbę odporności drzew leśnych (odporność maleje przy postępowaniu z góry na dół).

1. Acer platanoides, klon pospolity.
2. Rodzaje Quercus, Dęby.
3. Acer pseudo-platanus campestris, klon, jawor.
4. Populus balsamifera nigra, topola balsamiczna.

5. Populus tremula, topola osika.
6. Ulmus effusa, wiąz długoszypułkowy.
7. Fraxinus excelsior jesion pospolity.
8. Salix alba et caprea, wierzba biała i wierzba iwa wz. połnowa.
9. Robinia pseudo-acacia, grochownik rz. biała akacya.
10. Aesculus hippocastanum, kasztan dziki.
11. Pirus malus, jabłoń
12. Tilia parvifolia, lipa drobnolistkowa.
13. Sorbus aucuparia, jarzębina
14. Alnus glutinosa, olsza czarna wz. pospolita.
15. Betula alba, brzoza biała.
16. Tilia grandiflora, lipa wielkokwiatowa, pospolita.
17. Carpinus betulus, grab pospolity.
18. Fagus silvatica, buk pospolity.
19. Prunus avium, wiśnia ptasia wz. Arześnia.
20. Pinus silvestris, sosna pospolita.
21. Abies excelsa, jodła.

Podług wielu przeprowadzonych doświadczeń dąb jest najodporniejszym z drzew liściastych; wynosi się on najbliżej ku źródłu dymu; brzozy, buki a szczególniej drzewa szpilkowe są bardzo wrażliwe na dym z hut pochodzący.

Do najwrażliwszych drzew policzyć należy takie drzewa owocowe, śliwy i wi-

śnie znosza dym w mniejszym stopniu i prędzej chorują, niż jabłonie i grusze. Jest rzeczą całkiem naturalną, że pojedyncze osobniki jednego i tego samego gatunku nie chorują w jednakowym stopniu.

Podobnie jak między ludźmi i zwierzętami lepiej odżywiony osobnik usuwa, zwalcza i przetrzymuje chorobę, tak samo i silne, dobrze odżywione drzewo (bujnie, rozrosłe) opiera się napadowi pasożytów o wiele dłużej i skuteczniej, niż osobnik źle odżywiony. Trafia się zatem może, że jedna jabłonka już obumiera, podczas gdy obok niej rosnąca żyje jeszcze i przygotowuje się do owocowania.

Z pomiędzy gospodarskich p-o-l-n-y-c-h i o-g-r-o-d-o-w-y-c-h r-i-e-m-i-o-s-ł-o-d-ó-w ziemniaki i rośliny okopowe są najwytrzymalszemi, potem następują zboża ozime a następnie jare; najwrażliwszemi są trawy w młodym wieku, koniczyna i rośliny pastewne.

Mieliśmy sposobność przeprowadzić badania z ziemiopłodami polnemi i ogrodowemi uszkodzonemi przez dym i te wykazały, jak rozmaitą może być ilość przyjętego kwasu siarkowego przy jednakowych zresztą warunkach.

Ilość kwasu siarkowego pobrana przez ziemiopłody zależy bardzo od sposobu nawożenia.

W 1000 cz. liści niezawierających piasku i wody znaleźliśmy następujące ilości kwasu siarkowego (SO_3):

w 1000 cz. liścia z	w zdrowych	w chorych	Różnica między zdrowemi a choremi
bobu	6·119	6·561	0·442
tatarki	5·175	5·880	0·705
trawy	7·105	8·336	1·231
żyta	3·684	5·610	1·926
pszenicy	2·179	4·412	2·233
kapusty . . .	27·29	30·843	3·553
owsa . . .	2·926	6·788	3·862.
ziemniaków	13·00	17·500	4·500

Wreszcie potrzeba jeszcze raz zaznaczyć, że powyższa skala wrażliwości ma tylko w-z-g-l-ę-d-n-ą wartość tz. że ona tylko tam z pewną regularnością występuje, gdzie rośliny rosną pod warunkami dla nich k-o-r-z-y-s-t-n-e-m-i.

Jeżeli zaś warunki tj. gatunek gruntu, nawożenie, stan powietrza nie są korzystne dla pojedyńczych gatunków, to trafić się mogą pewne zboczenia od powyższych prawideł.

Jeżeli zaś rośliny znajdują się pod jednakowemi i korzystnemi warunkami, wtedy powyższa tabelka wrażliwości ma o tyle znaczenia dla praktycznej ekspertyzy, że ~~na podstawie jej~~ (w ogólności) chorować musiały pojedyńcze gatunki drzew i roślin.

Jeżeli w pewnym dziale lasu przy zupełnie jednakowych warunkach zachorowała i obumarła większa ilość dębów i buków, niżeli drzew szpilkowych, ~~albo~~ lub jeżeli w ogrodzie owocowym obumarło więcej jabłoni niżeli śliw, to albo wykluczyć potrzeba szkodli-

wy wpływ kwaśnych dymów, albo obok tego przypaścić jeszcze i inne przyczyny choroby.

Brunatne obrzeżenie albo plamy na liściach wz. szpilkach spowodowane działaniem kwasu siarkawego, siarkowego lub solnego albo siarkanów mają też prawie jednakowy wygląd, tak, że z zewnętrznych oznak nie można wnioskować, jaki kwas powoduje dotyczące uszkodzenie (por. str. ~~624~~).

5. Stopień choroby odpowiednio do odległości źródła dymu.

Stopień choroby roślin, jak już powyżej pod 2. nadmieniliśmy, musi tam najsilniej występować, gdzie się osadzają dymy w stanie najwięcej zgęszczonym. Uszkodzenia występują zatem silniej w pobliżu źródła dymu, niż w dalszej od niego odległości. Często spostrzedz można naokoło źródła dymu 3 albo więcej stref. W pierwszej strefie wszystko jest obumarłe, w drugiej mają drzewa suche korony i gałęzie, podczas gdy na liściach widocznie występują zewnętrzne oznaki chorobliwe; w trzeciej strefie spostrzedz można jeszcze ostatnie zjawiska na szpilkach i na liściach.

W najbliższej okolicy źródła dymu kwas siarkowy i rozpuszczalne siarkany metali najsilniej się uwidoczniają, ponieważ one najpierwej opadają, jako gatunkowo najcięższe składniki dymu.

Ze zwiększeniem się zatem odległości od fabryki zmniejszać się musi w roślinach ilość szkodliwych składników. I tak jest rzeczywiście. My znaleźliśmy np. przy uszkodzeniach zrządzonych od dymu pochodzącego z prażni blendy cynkowej w jednym i tymsamym kierunku postępując w 1000 cz. suchej, piasku niezawierającej substancyi roślinnej następujące ilości kwasu siarkowego w odległości:

	25 minut. dębu	25 minut. sosny amerykańskiej wz. wejmarskiej	45 minut dębu	45 minut sosny amerykańskiej Pinus Strobus	75 minut od fabryki dębu	75 minut od fabryki sosny amerykańskiej cz. wejm. Pinus Strobus
w liściach	8·26	6·98	5·60	5·46	4·32	3·89
w młodych gałęziach	2·85	2·42	2·42	2·48	2·48	1·94

Także ten stopień choroby i różna ilość szkodliwego składnika, stósownie do odległości od źrodła dymu, służyć może za wskazówkę do rozstrzygnięcia pytania, czy odnośne rośliny są uszkodzone od dymu. Jeżeli bowiem uszkodzenie pochodzi z innej przyczyny, to ilość domniemanego szkodliwego składnika mniej więcej jednakową być musi w mniejszem lub większem oddaleniu od źrodła dymu.

6. Inne niezwyczajne zjawiska na roślinach.

Prócz zjawisk powyższych należy zwrócić uwagę, czy na drzewach lub roślinach a wz. ich liściach nie będzie można wynaleść innych przyczyn ich stanu chorobliwego; gdyż prócz przymrozku i posuchy także i owady (jak Aphis cerasi, mszyca wiśniowa; Rhynchites alliariae, tutkarz, Chrysomela populi, stonka topolowa, Chermes laricis smrekun modrzewiowy i Tinea laricinella, ziarniczek modrzewiowy itd). albo grzyby (rdze, Uredineae itd. zaraza ziemniaczana, Peronospora v. Phyphthora) mogą wywoływać chorobę liści, która na zewnątrz na pierwszy rzut oka ma bardzo wielkie podobieństwo z uszkodzeniami zrządzonemi przez kwasy.

Dlatego przy oglądaniu miejsca potrzeba na gruncie uwzględniać podobne przypadki i wybrane próbki zbadać p-o-d m-i-k-r-o-s-k-o-p-e-m za powrotem do pracowni, czy liście na miejscach chorowitych nie noszą śladu owadów lub grzybków.

Jeżeli więc nachodzi przypadek choroby wywołanej przez grzybki lub owady, to choroby te wystąpować muszą jeszcze gdzie indziej po za obrzeżem źródła dymu, gdyż choroby, które ~~powodują~~ wywołują owady lub grzybki nie ograniczają się na małą przestrzeń naokoło pobudki.

Nakoniec zwracam uwagę na to, że według ~~naszych~~ nasych doświadczeń p-y-t s-o-d-o-w-y i w-a-p-i-e-n-n-y wywołuje na liściach również obrażenia, brunatne brzegi i plamy, wr. żółte końce u szpilek, które są zupełnie podobne do plam, ~~które~~ jakie sprawia kwaśny dym.

D. Branie próbki.

Skoro nabędzie się przekonania co do okoliczności w powyższych ustępach opisanych, przystępuje się do wybrania próbki przeznaczonej do rozbioru.

Z takich miejsc, na których liście wykazują powyżej opisane zjawiska pochodzące w przypuszczeniu od równostronnych wpływów, zbiera się z każdego rodzaju nakwestyonowanej rośliny i to z różnych miejsc liście chorobą dotknięte w takiej ilości, że ciężar ich wynosi od 0·5 – 1 klgr.

Przy uszkodzeniach roślin pochodzących od dymu charakterystycznem jest, że przy zbieraniu liści i odłamywaniu gałązek ręce czernieją; od zdrowych roślin i drzew walają się ręce w ~~najwięcej~~ więcej szaro brunatno.

Próbki z drzew wybiera się w korony i ze szczytów ~~gałązek~~ gałązek; z ziemiopłodów ~~bierze~~ zabiera się nań całe ~~rośliny~~ z różnych miejsc nakwestyonowanego działu gruntowego, i każdy rodzaj ~~osobnio~~ osobno zbiera w odpowiedniej ilości.

Pierwsze próbki wybiera się w pierwszej strefie, następne zaś w drugiej i trzeciej strefie na tych gruntach, na których spotyka się uszkodzenia zrządzone działaniem kwasu, potem postępuje się naprzód w tym s-a-m-y-m kierunku od fabryki, aż dojdzie się do miejsc gdzie się nie spostrzega już więcej uszkodzeń, lecz tylko silne zdrowe rośliny. W tych miejscach z takich samych drzew w p-o-d-o-b-n-y-m wieku będących, z takich samych ziemiopłodów wybiera się zdrowe próbki, przyczem zapisuje się miejsce, oddalenie od źródła dymu, kierunek wiatru, okres stanu roślinności itd.

Zdrowe próbki należy wybierać z roślin tego samego rodzaju, rosnących na takim samym ~~gruncie~~ ~~gatunku~~ rodzaju gruntu. Ponieważ zaś ten ostatni warunek ~~to, szczególniej ostatnie~~, nie jest zawsze możebnym, i często może nas spotkać zarzut, że zwiększona ilość kwasu (siarkowego albo solnego) pochodzić może z tej okoliczności, że sam grunt zawiera większe ilości kwasu, polecić ~~zatem~~ więc mogę, aby z miejsc, na których się zbiera zdrowe liście i rośliny, wybrać także p-r-ó-b-k-i z gruntu i to tak z gleby jakoteż i z podglebia nawet aż z głębokości 1 m. ~~z pod~~ z pod korzeni drzew leśnych lub owocowych.

Przy ziemiopłodach polnych i ogrodowych potrzeba także zaznaczyć rodzaj nawożenia.

Tak wybrane próbki przysposabia się w pracowni w wiadomy sposób do rozbioru, tj. wysusza się je ~~na powietrzu~~ ~~na~~ w przestrzeni wolnej od kwasu i postępuje dalej jak na str. ~~6~~ opisałem (por. w dodatku), liście zaś i próbki roślin przesusza przy 50–60° C. i potem miele na śrutownicy (str. ~~243~~).

C. Chemiczny rozbiór próbek roślinnych.

1. Przy uszkodzeniu kwasem siarkowym i kwasem siarkawym.

Ponieważ według doświadczeń Böchtierdt'a i Schröder'a kwas siarkowy wnika w liście wz. liście go pobierają, to liście wz. rośliny w ten sposób uszkodzone wykazywać muszą zwiększoną ilość kwasu siarkowego.

Bardzo często wystarcza:

a) oznaczyć c-a-ł-ą i-l-o-ś-ć k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o i s-i-a-r-k-i. W tym celu 10 gm. na powietrzu wysuszonej, sproszkowanej substancyi miesza się dokładnie na parowniczy platynowej z 50 cc rozcieńczonu sody (50 gm. czystego bezwodnego węglanu sodowego na 1 L.), wyparowuje do suchości i spala nad lampką wyskokową. (Ponieważ gaz świetlany zawiera nieraz znaczne ilości połączeń siarkowych, które mogłyby się dostać i połączyć z kwasem w skalce zawartą, więc spopielenie przeprowadzić należy nad lampką wyskokową zawierającą czysty, niedenaturowany wyskok.)

Zwęgloną masę wyługowuje się wodą (str. ~~203~~), wyługowany węgiel zupełnie spala, rozcieńcza i popiół z dodatkiem małej ilości HCl podparowuje do suchości na łaźni wodnej w celu wydzielenia kwasu krzemowego, osad rozpuszcza w wodzie zakwaszonej HCl, przesącza i w przesączu strąca kwas siarkowy chlorkiem baryowym, strąt zaś w wiadomy sposób oczyszcza przez wygotowanie z HCl.

Osad pozostały na sączku służy do oznaczenia p-i-a-s-k-u, w tym celu wygotowuje się go z nie zbyt nadmiernym rozcieńczeniem sody i z kwasem sodowym, przesącza i spopiela.

Ilość kwasu siarkowego obrachowuje się potem na bezwodną substancyę nie zawierającą piasku.

Zdrowe i ~~stare~~ chore próbki rozbiera się zawsze w j-e-d-n-a-k-o-w-y s-p-o-s-ó-b.

b) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e k-w-a-s-u s-i-a-r-k-o-w-e-g-o r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-l-n-e-g-o w-w-o-d-z-i-e wz. p-r-z-y-l-e-g-a-j-ą-c-e-g-o p-y-ł-u.

Przy ocenianiu szkód podobnych spotkać się można nie raz z zarzutem, że niestósownem jest oznaczenie kwasu siarkowego według powyższego sposobu, ponieważ taki rozbiór wykazuje nie tylko ilość gotowego kwasu siarkowego, o który się właściwie rozchodzi, lecz także i siarkę znajdującą się w białku lub połączoną z metalami. Jakkolwiek nie jest jeszcze udowodnionem, że kwas siarkawy lub siarkowy przyjęty przez liście pozostaje w nich jako taki i że nie zostaje zredukowanym w równy sposób, na organiczne połączenia, jak kwas siarkowy pobrany przez korzenie, to według okoliczności dobrze będzie, jeżeli się oznaczy także kwas siarkowy rozpuszczalny w wodzie i równocześnie metale rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. W ten sposób można się dowiedzieć, czy obok kwasów działały także rozpuszczalne siarkany metalów a względnie chlorki metalów i pył z powietrza osiadły. Albowiem prócz dymu potrzeba także uwzględniać i pył. W celu wykrycia tych składników 25–50 grm. sproszkowanej substancyi wymywa się najpierwej wodą (str. ~~208~~) i rozdziela roztwór wodny na d-w-i-e c-z-ę-ś-c-i; do jednej części dodaje się węglanu sodowego aż do oddziaływania alkalicznego i podparuwuje ją do suchości, spopiela i postępuje w sposób powyżej pod a) opisany w celu oznaczenia całej ilości kwasu siarkowego.

Drugą połowę wyparuwuje się samą przez się albo z małą ilością saletry, spopiela i w popiele oznacza w wiadomy sposób (str. ~~206~~) rozpuszczalne metaliczne po-

łączenia, (ołów, miedź, cynk itd).

Substancyę pozostałą po wyługowaniu wodą zwilża się (jak pod a) rozczynem węglanu sodowego, wysusza, spopiela, popiół zwilża HCl, podparuwuje do suchości, rozpuszcza w HCl, otrzymany rozczyn dzieli na dwie części i oznacza jak powyżej, w jednej połowie kwas siarkowy a w drugiej połowie metale.

W ten sposób wynajduje się ilość nierozpuszczalnej siarki i nierozpuszczalnych metali, które znajdując się pod postacią tlenków albo połączeń siarkowych podać mogą wskazówkę co do ilości pyłu ~~znajdującego się w tej~~ zawartego w badanej substancyi. Ilość jego idzie zawsze w parze z ilością kwasu siarkowego.

To jednak według porównawczych doświadczeń w tym celu przeprowadzonych nie ma żadnego wpływu na ostateczne wnioski, jest bowiem wszystko jedno, czy za zasadę przyjmie się kwas siarkowy rozpuszczalny w wodzie wz. połączenia siarki, czy też całą ilość kwasu siarkowego; nazwa bowiem „chory" lub „zdrowy" pozostanie zawsze tą samą. Autor niniejszego w suchych liściach wz. ~~igłach~~ szpilkach znalazł następujące ilości kwasu siarkowego:

	świerk		grusza		śliwa	
	zdrowe	chore	zdrowe	chore	zdrowe	chore
	%	%	%	%	%	%
1. przez spopielenie z sodą	0·695	0·501	0·404	0·300	0·523	0·420
2. przez wytrawienie wodą	0·664	0·282	0·339	0·149	0·507	0·223.

Tu więc stosunek ilości kwasu siarkowego rozpuszczalnego w wodzie zawartej w „zdrowym" i „chorym" jest o wiele dalszy, niżeli przy całej ilości kwasu siarkowego,

co zdaje się że od tego pochodzi, że przez wpływ par kwaśnych zaburzonym zostaje proces życiowy w liściach wz. szpilkach, skutkiem czego nie tak wielkie ilości kwasu siarkowego przemienionemi zostają na nierozpuszczalne organiczne połączenia.

c) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e i-l-o-ś-c-i p-o-p-i-o-ł-u i (w n-i-m z-a-w-a-r-t-e-g-o) k-w-a-s-u w-ę-g-l-o-w-e-g-o.

~~w n-i-m z-a-w-a-r-t-e-g-o~~

Kwasy wciskające się od zewnątrz do liści wz. szpilek sprawiają często, że roślina do wnętrza liści doprowadza zasady, przez co zwiększa się ilość popiołu w chorych liściach, równocześnie a ubywa kwasu węglowego.

~~Np.~~ Autor (znalazł ~~autor~~ (naprzykład) w 100 cz. suchych, piasku nie zawierających liści, uszkodzonych równocześnie od kwasu siarkowego (wz. siarkowego) i solnego:

	całej ilości popiołu - bez węgla i piasku	kwasu węglowego w popiele otrzymanym z 100 cz. suchej substancyi	odsetek kwasu węglowego w popiele	kwasu siarkowego	chloru
	%	%	%	%	%
1. w winorośli chorej	11·73	0·818	6·97	1·075	0·827
" " zdrowej . . .	9·34	1·304	13·97	0·477	0·192
2. w wierzbie chorej	10·17	0·364	3·58	2·202	0·998
" " zdrowej . . .	8·89	1·271	14·30	1·303	0·446
3. w bobiku sałatowym chorym . .	17·07	0·612	3·58	0·939	1·567
" " " zdrowym . . .	13·76	1·339	9·66	0·336	0·558

A zatem według okoliczności oznaczenie całej ilości popiołu i kwasu węglowe-

go w nim zawartego, może także za wskazówkę służyć, czy w danym wypadku jest rzeczywiście uszkodzenie zrządzone kwasem.

Popiół oznacza się według str. ~~203~~; w tym celu 10 gm. sproszkowanej substancyi spopiela się i tak długo ogrzewa, aż popiół przybierze barwę białą. Poczem zwilża się popiół węglanem amonowym, podparuwuje do suchości, pozostałość miernie ogrzewa w celu wydalenia węglanu amonowego, waży po ostygnięciu i w otrzymanym popiele oznacza kwas węglowy albo pośrednio przez stratę na wadze albo bezpośrednio przez chwytanie go w ługu potasowym (str. ~~16~~, 4 β).

Pozostałego rozczynu (przysposobionego z HCl) używa się do oznaczenia piasku wz. węgla (str. ~~635~~).

Jednak n-i-e z-a-w-s-z-e się trafia, że liście uszkodzone przez kwas zawierają większą ilość popiołu a mniej CO_2 w nim zawartego, a zatem w przeciwnym wypadku nie można od razu sądzić, że dotyczące liście wz. szpilki nie są uszkodzone od kwasu wz. dymu. Jeżeli uszkodzenie tak daleko zaszło ~~głęboko się wcisło~~, że wzrost drzewa lub rośliny tamowanym był przez czas dłuższy, to roślina nie mogła już więcej wyrównywać niekorzystnego stósunku zachodzącego pomiędzy kwasami a zasadami.

Można się jednak spotkać z zarzutem, że zwiększona ilość popiołu i kwasu siarkowego pochodzi od większego pobrania siarkanów alkaliów i ziem alkalicznych. Jednak przy rzeczywistych uszkodzeniach zrządzonych kwasem stanowczo wystąpi na jaw, że nawet taki popiół zawiera odsetkowo wyższą ilość kwasu siarkowego w porównaniu z popiołem ze zdrowych roślin.

2. Przy uszkodzeniach kwasem solnym wz. chlorem.

Przy uszkodzeniach kwasem solnym oznacza się chlor. 10 gm wysuszonej na powietrzu, sproszkowanej substancyi miesza się z 50 cc 5% roztworu węglanu sodowego (str. ~~625~~), spala, popiół rozpuszcza w wodzie zakwaszonej kwasem azotowym i w przesączu strąca chlor azotanem srebrowym.

Ponieważ połączenia chlorowe zasługujące tu na uwzględnienie – także chlorki metali z wyjątkiem może chlorku ołowiowego – rozpuszczają się w wodzie, można więc przy uszkodzeniach zrządzonych HCl pominąć oznaczenie chloru w wodnym roztworze.

W podobny sposób wykryć należy wolny c-h-l-o-r, który wywięzywać się może przy fabrykacyi chlorku wapna. Chlor w stanie wolnym rozkłada zieleń roślinną i przez to szkodliwiej działa od HCl a w obec pary wodnej zawartej w powietrzu zamienia się wkrótce ~~na kwas solny~~ i działa potem ~~jako taki~~ już jako kwas solny.

Przy uszkodzeniach kwasem solnym w pobliżu salin albo morza zwiększona ilość chloru w roślinach pochodzić także może ~~przez prądem wiatru poruszaną wodę, która zawiera~~ od wody przypędzonej wiatrem a zawierającej s-o-l k-u-c-h-e-n-n-ą. W takim wypadku liście muszą zawierać odpowiednio większą ilość ~~xx~~ s-o-d-y. Aby to udowodnić wykrywa się ilość sody w popiele przysposobionym bez dodatku węglanu sodowego (str. ~~31~~).

3. Badanie na arsen.

Jeżeli w gazach dymnych znajdują się lotne połączenia arsenu, albo jeżeli te z pyłem opadają na rośliny, to należy go oznaczyć. W tym celu wytrawia się 50–100 gm. na powietrzu wysuszonej, sproszkowanej substancyi i małą ilość chloranu potasowego z 2 cz. wody i 1 cz. HCl o c.g. 1·10–1·12 – zbadanym poprzednio na arsen, jak wszystkie w tym wypadku używane odczynniki ~~–~~

a z otrzymanym wyciągiem postępuje się dalej w sposób wskazany na str. ~~184~~.

4. Uszkodzenia spowodowane przez amoniak, siarkowodór i kwasy ~~azotowe~~ azotu.

Uszkodzenia tego rodzaju należą do rzadkości i zdaje się, że do dziś chemicznie nie były rozbierane.

A-m-o-n-i-a-k wystąpić może w wielkich ilościach tylko podczas przeszkody zaszłej w chwili przekraplania amoniaku z wód pochodzących od opłukiwania gazu świetlanego; w takim razie spostrzedz można pojedyńcze uszkodzenia na pobliżu stojących parą owianych drzewach. Podobny wypadek zajść może przy zulatnianiu się s-i-a-r-k-o-w-o-d-o-r-u z nagromadzonych żużli, z fabryk gazu, przy przerabianiu odpadków węglanu sodowego itp.

Wykrywanie podobnych uszkodzeń nie było do dziś przedsiębrane i prawie udać się nie może, ponieważ wpływ tych gazów jest przejściowy, tak że nie można nawet przyjąć, aby skutkiem tego liście pobrały większą ilość siarki lub azotu.

Według kilku tutaj przeprowadzonych doświadczeń amoniak zawarty w powietrzu działa w ten sposób na liście, że najpierwej brzegi a potem powoli cała blaszka liścia brunatnieje, przy silniejszem działaniu cały liść czernieje. Tak działa amoniak jeżeli się znajduje w ilości 0·1 mgm na 1 l powietrza, przytem młodsze liście wcześniej zaczynają chorować ~~niż~~ od liści starszych.

Dąb okazał się najwytrzymalszym w tym wypadku.

Siarkowodór nie jest tak szkodliwym jak kwas siarkawy i kwas siarkowy.

K-w-a-s-y a-z-o-t-ů ~~owe~~ (kwas azotowy, podazotowy i azotawy), które ulatniają się niekiedy w powietrze przy przysposabianiu kwasu azotowego, siarkowego, szczawiowego itp.

D)

działają w podobny sposób na roślinność jak kwas siarkowy i solny; w rzadkich wypadkach udaje się może wykryć go po zwiększonej ilości azotu w liściach.

5. Uszkodzenia przez kwas fluorowy.

Kwas fluorowodorowy rozchodzący się w powietrze z fabryk przerabiających połączenia fluorowe ma podobno taki sam szkodliwy wpływ na roślinność wywierać, jak powyżej opisane kwasy mineralne. Do takich (zakładów) należą fabryki superfosfatu, które przerabiają surowe fosfaty zawierające fluorki.

Nie miałem sposobności ani przekonać się o szkodliwości tego kwasu, ani przeprowadzać odnośne doświadczenia, lecz sądzę po jego energicznem działaniu, jakie wywiera na organizm zwierzęcy i na bakterye (jako środek przeciwgnilny), które może się równie szkodliwie i rozkładająco działać będzie i na zarodki w liściach zawarte.

W fabrykach (nawozów), z których wydzielają się dymy zawierające kwas fluorowodorowy można go rozpoznać nie tylko po woni tego i po działaniu na szyby, które po 8–14 dniach stają się zupełnie nieprzezroczyste. Ze względu silnych przeciwgnilnych własności używa się kwasu fluorowodorowego lub soli (fluorowych) (w gorzelniach. 6–10 gm dodane do 100 l zabijają bakterye kwasu mlekowego bez szkody dla drożdży.

D. Badanie gruntu.

Grunt wybrany z tych samych miejsc co i próbki roślinne należy zbadać na te same szkodniki (zwłaszcza kwas siarkowy, chlor itd.), jakich się w liściach poszukuje, aby stwierdzić, czy grunt wydający chore rośliny zawiera więcej niektórych szkodników niż grunt zbiorowy zdrowemi roślinami.

Kwas siarkowy wz. chlor oznacza się w 50–100 gm. gruntu (str. 30 i 42),

tak samo i metale (str. ~~45~~ i ~~46~~), kwas arsenawy zaś w 500 – 1000 gm. gruntu (str. ~~184~~).

Jeżeli grunt we warstwie wierzchniej i spodniej okryty roślinami wz. drzewami chorzemi wykazuje te same różnice w swym składzie, co grunt okryty zdrowemi roślinami, jakoteż jeżeli rośliny na tych gruntach zebrane przedstawiają ten sam stosunek, to we wypadku, gdzie nie można znaleść innego źródła powodującego zwiększenie się szkodliwych składników, wykrycie ich posłużyć może do tem pewniejszego stwierdzenia wyniku rozbioru dokonanego na samych roślinach.

Jeżeli zwiększona ilość rozpuszczalnych siarkanów i chlorków zawartych w gruncie pochodzi z innego źródła, to należy być bardzo ostrożnym przy stawianiu ostatecznego wniosku i wtenczas tylko uszkodzenia odnosić do działania kwasów w dymie zawartych, gdy zewnętrzny wygląd roślin nie dozwala o tem wątpić.

W bardzo wielu wypadkach trudno jest znaleść w gruncie zwiększoną ilość kwaśnych składników dymu, ponieważ na gruncie stojące rośliny ~~chwytają~~ pobierają je z powietrza a potem jeszcze w czasie wzrostu ~~pobierają~~ przyjmują je ze ziemi ~~do siebie~~. Większą zaś ilość pyłu czyli stałych składników dymu wykryć można dopiero po dłuższym czasie w gruncie, ponieważ ~~jest on~~ część jego ~~przez~~ rośliny przytrzymują ~~wym~~, część zaś spłukana zostaje przez deszcze i śniegi.

II. Badanie dymu i materyału opałowego.

Na podstawie badań J. Schröder'a 1/54.000 cz. kwasu siarkowego w powietrzu w krótkim już czasie szkodliwie wpływa na rośliny. Na kwas solny rośliny nie są tak wrażliwe; 1/10.000 cz. kwasu siarkawego wywołała po 1 godzinnem działaniu podczas dni 11 znaczne uszkodzenia, podczas gdy od kwasu solnego brzegi liści bukowe i grabowe poczerwieniały tylko nieznacznie. Podczas dalszego działania 1/2000 cz. HCl ~~wystąpiły~~ brzegi liści zmieniły barwę, na blaszkach wystąpiły plamy, ~~podczas gdy~~ u drzew szpilkowych zaś działanie kwasu

stało się widocznem dopiero ~~po zagęszczeniu kwasu do~~ przy 1/1000 cz. HCl.

Z tego względu jest rzeczą bardzo ważną oznaczyć w dymie ilość kwasu, szczególnie kwasu siarkowego.

Uszkodzenia od dymu pochodzić jeszcze mogą nietylko od gazów wydobywających się z prażni (hut) albo z fabryk chemicznych, lecz także (od gazów tworzących się podczas palenia się) ~~ze spalenia~~ (w-ę-g-l-i k-a-m-i-e-n-n-y-c-h lub b-r-u-n-a-t-n-y-c-h, i to szczególnie wtenczas, gdy dym nierozrzedzony powietrzem osiada na roślinności a sam materyał opałowy zawiera wielką ilość siarki.

W obec tego ~~ten sposób~~ do rzadkości nie należą uszkodzenia spowodowane przez wapienniki, cegielnie, garncarnie, koksownie, wielkie zakłady fabryczne o wąskich piecach, od dymu maszyn kolei żelaznych przy częstym ich przejeździe przez zamknięte doliny itp. itp.

W wszystkich takich wypadkach jest bardzo ważną rzeczą oznaczenie siarki w materyale opałowym.

1. Badanie dymów.

Odnośne metody badania stósować się muszą do materyału surowego, jaki fabryka przerabia, dla tego chemikowi pozostawić należy wybór najodpowiedniejszej metody.

W wszystkich wypadkach aspiratorem posługiwać się należy i za pomocą ~~którego~~ jego przeprowadzić ~~się~~ pewną ilość dymu z komina przez U-rurkę napełnioną odpowiednią cieczą (np. wodą bromową, rozczynem srebrowym, norm. ługiem potasowym, norm. kwasem siarkowym, rozczynem jodku potasowego itp.).

Kwas siarkawy, który ~~najwięcej uwzględniony~~ przy uszkodzeniach dymem (najwięcej uwzględnić należy) oznacza się ~~w najodpowiedniejszy sposób~~ według metody Reich'a, jeżeli dym zawiera tylko tak małe

ilości kwasów azotu, że je śmiało pominąć można:

Dym kominowy przeprowadza się za pomocą aspiratora przez oznaczoną ilość cc. roztworu jodowego zaprawionego kleikiem skrobi. Z chwilą odbarwienia się roztworu jodowego, doświadczenie jest skończone. Z ilości wody zebranej do cylindra podziałką opatrzonego a równającej się objętości gazu i z ilości zużytego jodu obrachuwuje się w odsetkach ilość kwasu siarkawego, zawartego w dymie.

Urządzenie takiego przyrządu (fig. 193) jest bardzo pojedyńcze. Do flaszki A napełnionej po 1/3 cz. wodą wlewa się przez średni otwór w korku kilka cc. 1/10 norm. roztworu jodowego i taką ilość kleiku skrobi, aby ciecz przybrała barwę ciemno niebieską. Jako aspirator służy flaszka B opatrzona lewarkiem h, który u dołu zamknięty jest za pomocą ściskacza. Po przekonaniu się że przyrząd jest szczelnie zestawiony, wkłada się kurek c do wyświdrowanego otworu w kominie, otwiera ściskacze (m i i) i gaz powoli tak długo przeprowadza, aż się ciecz odbarwiać zacznie w flaszce A. Poczem zamyka się oba ściskacze, przez środkowy otwór flaszki A wlewa się 10 cc. 1/10 norm. roztworu jodowego, otwór zatyka, ściskacze otwiera i znowu tak długo gaz z komina przeprowadza dopóki się ciecz ponownie nie odbarwi. Ilość przeprowadzonego gazu równa się ilości przez h wypłyniętej wody, która się odmierza w podstawionym cylindrze.

Kwas siarkawy działa na jod w następujący sposób:

$$2J + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4;$$

zatem 10 cc. 1/10 norm. roztworu jodowego (0·127 gm. jodu) = 0·032 gm. SO_2.

Ponieważ 1000 cc. SO_2 przy ciśnieniu atmosferycznem 760 mm i przy ciepłocie 0° = 1/2 SO_2 × przez jednostkę cięż. obj. dla gazów, zatem 32 × 0·089578 = 2·8665 gm.,

a znalezione 0·032 grm. SO_2 = 11·16 cc. SO_2.

Przez podzielenie tej liczby przez ilość cc. przepuszczonego gazu (+) znalezionych cc. SO_2 otrzymuje się (ilość kwasu siarkawego w odsetkach) ~~ilości dymu~~ zawartą w dymie.

Przyjąwszy, że 10 cc. 1/10 norm. ~~wody~~ roztworu jodowego odbarwiły się od ~~przed~~ objętości dymu odpowiadającej 134 cc. wody, to objętość dymu z dodaniem do niej objętości kwasu siarkawego wynosi w ogóle 134 + 11·16 = 145·16, a ilość odsetek objętościowych kwasu siarkowego zawartego w nim $= \frac{11·16 \times 100}{145·16} = 7·69\%$ obj.

W razie potrzeby oznaczania k-w-a-s-u s-o-l-n-e-g-o przepuszcza się pewną, oznaczoną objętość dymu przez roztwór srebrowy, przyczem otrzymany osad zredukowanego srebra zbiera się na sączku, potem rozpuszcza w amoniaku, strąca kwasem solnym i odważa jako chlorek srebrowy.

Fig. 193. Przyrząd do badania dymów.

Albo też przepuszcza się dym przez czysty tj. wolny od chloru, w nadmiarze będący ług potasowy. Poczem ług gotuje się z kameleonem w celu rozłożenia tj. utlenienia organicznych części, aż do odbarwienia się roztworu, przesącza, zakwasza kwasem azotowym i strąca chlor azotanem srebrowym.

Ponieważ 1 cz. Ag Cl = 0·254 cz. HCl a 1 l HCl = (18·25 × 0·089578) = 1·63479 grm., to 1 cz. Ag Cl = 155·37 cc. HCl. Obrachowanie ilości odsetkowej przeprowadza się w powyżej podany sposób.

2. Oznaczenie siarki w materyale opałowym.

Oznaczenie całej ilości siarki nie daje jeszcze podstawy do ocenienia szkodliwości węgla, ponieważ wykryta siarka połączona w formie siarkanów nie zu-

latnia się jako gazowy SO_2.

Kwasu siarkawego dostarcza prawie wyłącznie siarczek żelaza, który podczas ogrzewania przy przystępie powietrza rozkłada się na kwas siarkawy i zasadowy siarkan żelazowy, a potem na kwas siarkowy i tlenek żelazowy.

Jednak nawet tych ilości siarki, która się zulatnia pod postacią SO_2 i SO_3 nie można uważać wprost jako szkodliwą siarkę, gdyż jeszcze pewna jej część łączy się ~~w popiele~~ z alkalicznemi ziemiami znajdującemi się w popiele.

Dlatego węgle zawierające równe ilości iskrzyku żelaza a różne ilości węglanu wapniowego o tyle mniej wydawać będą kwasu siarkawego, o ile więcej węglanu wapniowego zawierają.

Ilość szkodliwej siarki tj. tej, która tworzy gazowy SO_2 wynika z różnicy pomiędzy ilością całej siarki a tą ilością jaka pozostaje w popiele pod postacią SO_3 po zupełnem spaleniu węgli.

a) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e c-a-ł-e-j i-l-o-ś-c-i s-i-a-r-k-i
w w-ę-g-l-a-c-h k-a-m-i-e-n-n-y-c-h w-e-d-ł-u-g Eschka.

0·5-1 gm. drobno sproszkowanego węgla miesza się dokładnie w platynowym tyglu z mięszaniną złożoną z 1 gm. palonej magnezyi i 0·5 gm. bezwodnego węglanu sodowego; tygielek skośno ustawia i nad lampką wyskokową wyżarza aż do zupełnego spopielenia się węgla (magnezya i węglan sodowy muszą być czyste tj. niezawierać SO_3).

Po oziębieniu tygielka treść jego spłukuje się wodą do kubka szklannego, dodaje wody bromowej aż do trwałego zabarwienia się cieczy na żółto i gotuje z HCl. Poczem w cieczy przesączonej strąca się SO_3 za pomocą $BaCl_2$.

Przez pomnożenie znalezionej ilości $BaSO_4$ przez 0·137 otrzymuje się całą ilość siarki zawartą w substancyi użytej do rozbioru.

b) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e o-b-o-j-ę-t-n-e-j s-i-a-r-k-i.

Do oznaczenia obojętnej tj. pod postacią siarkanów obecnej siarki, spopiela się nową ilość paliwa, popiół ługuje wodą zakwaszoną HCl i w przesączu strąca się kwas siarkowy chlorkiem barowym. Różnica pomiędzy całą ilością siarki, a tą jej ilością która połączoną jest w popiele pod postacią siarkanów podaje ilość lotnej tj. z dymem ulatniającej się siarki.

c) O-z-n-a-c-z-e-n-i-e l-o-t-n-e-j s-i-a-r-k-i.

Do bezpośredniego oznaczenia lotnej „szkodliwej" siarki nadaje się najlepiej metoda a. Sauer'a

0·5–1·0 gm. substancyi wsypuje się do łódki platynowej i wsuwa się do rury do spalań przeznaczonej pomiędzy dwie zatyczki asbestowe. Z jednej strony łączy się rurę z gazometrem zawierającym tlen, drugi koniec zaś z U-rurką zawierającą silnie zabarwioną wodę bromową (fig. 6).

Łódkę ogrzewa się aż do zawrzenia, poczem przez rurę przepuszcza się bardzo słaby strumień tlenu, tak aby nie następowały zbyt silne wybuchy. Skoro tylko węgiel się spali tj. gdy już nie widać iskier, ogrzewa się rurę na całej długości, przepuszcza silny prąd tlenu, który przeprowadzi całą ilość niepołączonego kwasu siarkowego do wody bromowej.

Po ostudzeniu wypłukuje się wodą rurkę użytą do łączenia ~~wodą~~ i zawartość U-rurki zlewa ~~się~~ do kubka szklannego. Przez zagotowanie cieczy z małą ilością HCl wydala się nadmierny brom, odsącza smołowate produkta i strąca chlorkiem barowym. Odważo-

na ilość siarkanu barowego pomnożona ~~przez~~ 0·137 podaje ilość lotnej siarki. Ilość siarki zaś pomnożona przez 2 wykazuje ilość kwasu siarkawego, jaka się wywiązać może z odnośnego paliwa.

~~na ilość $BaCl_2$ podaje ilość kwasu siarkowego, jaka się wywiązać może z odnośnego paliwa.~~

III. Wykrycie uszkodzeń przez pył.

Jeżeli roślinność uszkodzoną jest przez kwaśne dymy i pary, to równocześnie wpływa nieraz na to pył, zawierający tlenki metali, siarczki metali, sadze itd.

Co do szkodliwości stałego, nierozpuszczalnego pyłu dla roślinności nie ma do dziś stanowczych doświadczeń.

Siarczki metali (cynku, miedzi, żelaza) tj. pył osiadły na roślinach zostaje utlenionym i działa szkodliwie, ponieważ te nierozpuszczalne połączenia zamienione w siarkany nadżerają części roślinne w ten sam sposób co rozpuszczalne siarkany metaliczne zawarte w dymie.

Co do tlenków metali prawie nie można przypuszczać, aby pod wpływem wody i kwasu węglowego albo azotowego pochodzącego z wody deszczowej itp. zamieniły się na połączenia rozpuszczalne i pod tą postacią pobrane zostały przez rośliny.

Również do dziś nie jest jeszcze przez odnośne doświadczenia stwierdzonem, w jaki sposób szkodzi pył wzrostowi roślin przez zatykanie porów i szparek; nierozpuszczalny pył także sadze nie jest przecież całkiem bez znaczenia na czynności życiowe, o czem łatwo wnioskować można z tego, że wzrost bardzo zakurzonych drzew, krzaków, i roślin w miastach i przy drogach stojących, jest o wiele żywszym po spłukaniu pyłu choćby nawet przez bardzo mały deszcz, niżeli wtenczas gdy drzewa stoją całe kurzem okryte.

Pył takiego rodzaju (tlenki metali, siarczki metali, szczególniej kwas arsenawy) może być bardzo szkodliwy, jeżeli dostaje się na rośliny i ziemiopłody służące za

pożywienie dla ludzi i zwierząt.

Co do wykrycia pyłu por. str. ~~635~~ b).

Tu wspomnieć chcę jeszcze o uszkodzeniach (zrządzonych) przez p-o-p-i-ó-ł z p-a-l-i-w-a, w-a-p-n-o z wapienników i p-y-ł s-o-d-o-w-y pochodzący z fabryk, wyrabiających sodę prażoną. Wapno i soda, równie jak popiół pochodzący z większej części materyałów opałowych szkodliwie działać mogą przez swe silnie alkaliczne własności w ten sposób, że po rozpuszczeniu przez rosę nadżerają i gnoją ciało liści.

P-y-ł s-o-d-o-w-y wywołuje podobne objawy jak kwaśne gazy (brunatne brzegi i plamy na liściach, żółte końce u szpilek).

Przy otrzymywaniu sody prażonej powstaje taka masa pyłu, że pracownie muszą być nadzwyczaj silnie przewietrzane, aby robotnicy w nich (przebywać) ~~wytrzymać~~ mogli. Jeżeli więc pył podczas przewietrzania nie jest schwytany, to wiatr przenosić go może na dalekie przestrzenie.

W wielu wypadkach pył tego rodzaju znaleść można pod postacią białej naleciałości na liściach, łodygach, gałęziach i naturę jego wykryć przez spłukanie naleciałości wodą, zbadanie oddziaływania i ilościowy rozbiór chemiczny. Przy dłuższem działaniu pyłu sodowego na rośliny, soda nie tylko zewnętrznie czepia się roślin, lecz wciska się w ciało rośliny i powoduje, jak to znaleźliśmy przy odnośnych badaniach, nie tylko zwiększenie się ilości sody w ciele rośliny, lecz często także odpowiednie zwiększenie się ilości k-w-a-s-ó-w (krzemowego, fosforowego, siarkowego), które odwrotnie jak przy uszkodzeniach kwasem przechodzą z wnętrza rośliny w celu wyrównania nadmiaru zasady. W kłosach roślin źdźbłowatych znaleźliśmy przeciwnie zmniejszoną ilość kwasu krzemowego; polega to widocznie

na tem, że soda rozpuszcza kwas krzemowy i odprowadza go na inne miejsce. Co do szkodliwości wapna nie robiono do dziś żadnych obserwacyi; jest jednak rzeczą prawdopodobną, że się zachowuje podobnie jak wapno w wodzie rozpuszczalne.

Aby uszkodzenia tego rodzaju stanowczo wykryć potrzeba przeprowadzić zupełny rozbiór całej rośliny (liści, gałęzi, łodyg i bulw) (str. ~~204~~).

Przy braniu próbki zdrowych i chorych roślin w jednakowym stanie rozwoju, postępuje się dokładnie jak przy uszkodzeniach kwasem zrządzonych. (str. ~~634~~).

Badanie wełny.

Aby wyrobić sobie jasny i praktyczny sąd o właściwości wełny pewnej rasy owiec, potrzeba badanie przeprowadzić według następujących metod, które polegają przeważnie na pracach W. Henneberg'a, E. Schulze'go i M. Märcker'a.

1. Branie próbki ze zwierzęcia.

Próbki należy brać bezpośrednio przed strzyżą z wymytych zwierząt. W tym celu wybiera się kilka przeciętnych okazów i z każdego poszczególnego zwierzęcia wycina się wełnę na przestrzeni 3 □ cm. z następujących miejsc 1. z „talerza" (Blaxx) (tj. z pośladka) 2. z łopatki, 3. ze środka pochyłości grzbietu z nad kręgów krzyżowych, 4. z kłębu, 5. z szyi poniżej kłębu, 6. ze środka uda, 7. ze środka brzucha. Próbki wycina się przy samej skórze, niezmierzwione w naturalnym stanie, wkłada ~~się~~ do odpowiednio długich flaszeczek poprzednio odważonych, które się zaraz zatyka i waży. Numer zwierzęcia jakoteż i miejsce z którego próbka pochodzi zaznacza się równocześnie na kartce przylepionej na flaszeczce.

Jeżeli wełna ma być badaną co do fizycznych własności lub przedstawioną dokładnemu mikroskopowemu do praktycznego oceniania, to z podanych miejsc należy wystrzyc jeszcze po dwie próbki i to jedną próbkę bezpośrednio przed myciem a drugą bezpośrednio przed strzyżą te ostatnie także równocześnie z próbkami przeznaczonemi do chemicznego badania. Wszystkie próbki należy natychmiast zakład i odważyć.

2. Przysposobienie przeciętnej próbki do rozbioru.

Rozbiór przeprowadza się a) osobno z każdą próbką pochodzącą z oznaczonego miejsca, osobno z k-a-ż-d-e-g-o p-o-j-e-d-y-ń-c-z-e-g-o z-w-i-e-r-z-ę-c-i-a albo b) w p-r-ó-b-c-e p-r-z-e-c-i-ę-t-n-e-j, odważając równe ilości z wszystkich próbek pochodzących od wielu zwierząt.

Jeżeli także i próbki n-i-e-m-y-t-e-j wełny mają być poddane rozbiorowi, to należy każdą pojedyńczo odważyć, potem w mniejszej ilości przesuszyć przy 100° C., ilość wody oznaczyć, pozostałą resztę wymywać w rękach w zimnej, miękkiej wodzie, tak długo, dopóki jasna woda nie będzie odchodzić, potem wysuszyć na powietrzu i w takim stanie odważyć. W dalszym ciągu postępuje się jak z myta wełną.

Chemiczny rozbiór wełny ogranicza E. Schulz'e i M. Märcker do następujących oznaczeń:

3. Wilgoć.

20–30 gm. wełny wysusza się dokładnie w obszernej flasce (najlepiej w ten sposób, że flaszkę wstawia się do wrzącej wody i wprowadza do niej strumień suchego wodoru. Strata na wadze podaje ilość wilgoci w wełnie.

4. Tłuszcz (rozpuszczalny w eterze).

Na wysuszoną wełnę nalewa się bezwodnego eteru i zestrzykuje lub zlewa eter po upływie pół godziny; czynność tę powtarza się aż do zupełnego wyługowania wełny. Wyciąg eterowy kłóci się z wodą i odstawia na 24 godzin. Po upływie tego czasu ściąga się jasną warstwę eterową, warstwę wodną wymywa eterem, dopóki ten z warstwy wodnej już nic więcej nie rozpuszcza. Roztwory eterowe miesza się razem, wyparuwuje, pozostały tłuszcz suszy przy 100 °C. i waży. Osad pozostający po wyparowaniu wody dolicza się do części w wodzie rozpuszczalnych.

Tłuszcz z wełny, lanolinę, można za pomocą wyskoku rozdzielić na część łatwiej i trudniej rozpuszczalną; część łatwiej rozpuszczalna zawiera wiele cholesteryny; według E. Schulze'go obok niej ma się znajdować jeszcze izocholesteryna.

5. Pot z wełny (rozpuszczalny w wodzie).

Wełnę wytrawioną eterem wyługuwuje się zupełnie zimną przekroploną wodą. Wyciągi wodne zestrzykuje się od włókien, zlewa razem i odmierza. W celu oznaczenia części stałych w wyciągu zawartych odmierza się pewną część jego, przesącza i w odważonej parownicy platynowej podparowywa na łaźni wodnej aż do suchości. Szalkę wraz z osadem wysusza się (aż do stałego ciężaru) na gorącym piasku w przestrzeni zawierającej powietrze rozrzedzone ~~aż do stałego ciężaru~~. Pozostałość przedstawia się po zupełnem wysuszeniu jako brunatna masa, dająca się łatwo rozcierać. (Odstrzykiwanie cieczy od wełny uskutecznia się w ten sposób, że wkłada się wełnę do strzykawki szklannej, u której rurka sięgająca do dna (kolbki) jest u dołu dzwonkowato rozszerzoną; rozszerzenie to owiązuje się płótnem. W ten sposób przy odstrzykiwaniu włókna wełny nie dostają się do wyciągu.)

Do bliższego oznaczenia składników w wodzie rozpuszczalnych (potu) używa się 100–150 gm. wełny i dokładnie się ją wodą wytrawia do czego potrzeba około 8–10 l wody.

W tym celu odważa się dobrą średnią próbkę surowej tj. eterem nie wytrawionej wełny; mydła zawarte w wyciągu wodnym rozpuszczają przytem pewną część tłuszczu, który osobno oznaczyć można przez wykłócenie wyciągu wodnego z eterem, przez podparowanie eteru i odważenie pozostałości.

Wyciąg wodny używa się do oznaczenia:

a) s-u-c-h-e-j p-o-z-o-s-t-a-ł-o-ś-c-i: 500 cc. cieczy podparowywa się na szalce platynowej, pozostałość wysusza przy 110°C. i odważa.

b) a-z-o-t-u: 300 cc. cieczy zakwasza się kwasem siarkowym, dodaje małą ilość gipsu i podparowywa na łaźni wodnej w szklannych szalkach Hoffmeister'owskich, rozciera pozostałość wraz z szalkami i spala według Kjeldahl'a (str. ~~150~~). Wełna owcza surowa na powietrzu wysuszona zawiera 0·4–0·8 % azotu rozpuszczalnego w wodzie.

c) a-m-o-n-i-a-k-u: w 200 cc. oznacza się go według metody Schlössing'a (por. str. ~~151~~). Surowa wełna zawiera 0·01–0·11 % amoniaku.

d) k-w-a-s-u w-ę-g-l-o-w-e-g-o: 3000 cc cieczy podparowywa się do suchości i w pozostałości oznacza się kwas węglowy (str. ~~16~~).

Przyjmuje się przytem, że CO_2 połączony jest z potasem. Sucha pozostałość otrzymana przez wyparowanie wyciągu wodnego zawiera 1·7–6·0 % CO_2, surowa wełna na powietrzu wysuszona 0·35–1·30 % CO_2.

e) p-o-p-i-o-ł-u: 200 cc. cieczy podparowywa się na szalce srebrnej, pozo-

stałość zwęgla, węgiel wygotowuje z wodą, rozczyn podparowywa i łączy z popiołem otrzymanym przez dalsze spalenie węgla. Ściślejszy rozbiór popiołu przeprowadza się według metod podanych przy rozbiorze popiołu (str. ~~204~~).

6. W wyskoku rozpuszczalne i trudno rozpuszczalne mydła.

Wełnę wymoczoną już w eterze i wodzie wytrawia się następnie wyskokiem. W nim rozpuszczają się jeszcze małe ilości mydła.

Po dokładnem wytrawieniu wełny wyskokiem tę samą wełnę wytrawia się rozcieńczonym kwasem solnym (4 oc. zgęsz. HCl na 1 l H_2O) a to w celu oddalenia mydeł ziem alkalicznych trudno lub zupełnie nie rozpuszczających się w wodzie i wyskoku. Otrzymany ~~zaś~~ wyciąg podparowywa się, pozostałość suszy na gorącym piasku w rozrzedzonem powietrzu aż do stałego ciężaru. Wełnę zaś wymywa się dokładnie dla oddalenia kwasu. (Kwas solny rozpuszcza z brudnej wełny znaczne ilości wapna. Większa część tegoż pochodzi prawdopodobnie nie z mydeł wapiennych, lecz z pyłu wapiennego znajdującego się w brudzie.)

Powyższe mydła mogą doznać rozkładu przy wytrawianiu kwasem, dla tego wełna może zawierać jeszcze kwasy tłuszczowe, które usunąć należy przez wytrawienie wełny jeszcze raz wyskokiem i eterem, a oczyszczona w ten sposób wełna nie zawiera już kwasów tłuszczowych.

7. Czyste włókna wełniane i brud.

Wełna temi rozczynnikami wytrawiana nie zawiera już żadnych rozpuszczalnych części, jest jednak zanieczyszczona jeszcze przez brud (cząstki piasku, paszy, odchodów.) Oddzielić je można najodpowiedniej przez roztrząsanie i rozskubanie jej, nakoniec przez przebranie pincetą, przyczem potrzeba starać się, aby nie stracić choć najmniejszej ilości wełny.

W tym celu roztrząsa się i rozskubuje wełnę nad arkuszem papieru; brud wsy-

puje się na sitko i wodą przemywa, przyczem piasek i brud przechodzi przez sito, resztki zaś włókien zbijają się razem i w ten sposób mogą być jeszcze odzyskane. Z sita zebrane włókna wysusza się w strumieniu wody, dodaje do wybranej wełny i odważa. Ilość brudu oznacza się z straty na ciężarze.

W czyszczonej wełnie oznaczyć jeszcze można:

a) p-o-p-i-ó-ł i p-i-a-s-e-k; w tym celu spopiela się pewną część wełny wytrawianej kolejno eterem, wodą itd., popiół rozpuszcza w kwasie solnym, wymywa, pozostałość gotuje kilka razy z zgęsz. roztworem węglanu sodowego, przesącza, wymywa ponownie i pozostałość odważa jako piasek.

Popiół z włókien i popiół z wodnego wyciągu podają ilość c-a-ł-e-g-o popiołu; popiół z włókien wynosi tylko 0·08 – 0·40 %. W celu sprawdzenia rozcina się część wełny na drobne kawałeczki i wprost spopiela w sposób wiadomy.

b) a-z-o-t w wiadomy sposób według Kjeldahl'a (str. ~~150~~). Ilość azotu zawarta w włóknach i wynaleziona w wodnym wyciągu podaje cały azot; w danym wypadku całą ilość azotu oznaczyć można w 2–3 gm. próbki z surowej na powietrzu wysuszonej wełny.

c) s-i-a-r-k-ę. Część włókien stapia się w tygielku srebrnym z wodnikiem potasowym i z małą ilością saletry, stop rozpuszcza się w HCl i kwas siarkowy strąca chlorkiem barowym.

d) w-ę-g-i-e-l, w-ó-d itd. Z chromianem ołowiowym za pomocą rozbioru pierwiastkowego.

M. Märcker i E. Schulze znaleźli, że pośredni skład wełny czyszczonej

jest następujący:

49·71% C, 7·33% H, 15·79% N, 3·58% S, 23·59% O.

e) c-i-ę-ż-a-r g-a-t-u-n-k-o-w-y przez odważenie czystych włókien wełnianych w dwusiarczku węgla i przerachowanie go później na wodę (por. poniżej przy nawozach).

Jako przykład chemicznego składu wełny mogą posłużyć następujące rozbiory uskutecznione przez M. Märcker'a i E. Schulze'go:

		owiec krajowych %	pełnej krwi rasy Rambouillet %
wody		23·48	12·28
tłuszczu (czyszczonego wodą)		7·17	14·66
przez kolejne ługowanie	części w wodzie rozpuszczalnych (pot)	21·13	21·83
	" " wyskoku "	0·35	0·55
	" " rozc. HCl "	1·45	5·64
	" w wyskoku i eterze rozpuszczalnych	0·29	0·57
czystych włókien		43·20	20·83
brudu		2·93	23·64

Badanie nasion.

Opisanie oznak i różnic charakteryzujących różne rolnicze nasiona i chwasty nie może wchodzić w zakres niniejszego rozdziału. W powyższym celu przejrzeć należy następujące dzieła: Fr. Nobbe: Handbuch der Samenkunde, L. Wittmack.

Gras und Kleesamen i Stebler: Samenfälschung und Samenschutz.

Nawet bardzo dokładne rysunki nie pomogą zbyt wiele początkującemu do rozpoznania różnych gatunków nasion. Stacye kontroli nasion (doświadczalne) powinny się zatem zaopatrzyć w zbiór p-r-a-w-d-z-i-w-y-c-h z-i-a-r-n n-a-s-i-o-n i c-h-w-a-s-t-ó-w.

Co do sposobu i systemu rozbioru zawartą została umowa na wniosek Fr. Nobbe'go w Gracu d. 20 i 21 września 1875 następującej osnowy:

I. Branie i ilość nadsełanej probki.

Umowa:

1. Do dokładnego rozbioru wymaga się conajmniej:

~~co najmniej~~ 50 gm. drobnych nasion: mietlicy, Agrostis capillaris i wikliny posp., Poa trivialis i innych traw; białej koniczyny Trifolium repens, szporku, Spergula itd.

100 gm. soczewicy Lens, tatarki Polygonum Fagopyrum, buraków Beta vulgaris rapacea, lnu Linum, koniczyny czerwonej Trifolium pratense (w celu badania na kaniankę) itd.,

250 gm. zbóż, roślin strąkowych itd. itd.

W celu oznaczenia ciężaru objętościowego zboża należy zażądać 1½ l ziarna.

Uzasadnienie: zasadą jest, aby żądać jak najmniejszych ilości, ~~dalej~~ takich jednak aby z resztką próbki przeprowadzić można to samo badanie. Próbki nadesłane w mniejszych ilościach niekoniecznie odsełać należy, lecz zwrócić uwagę na mniejszą pewność otrzymanych wyników przy rozbiorze mniejszych ilości i dążyć do zmienienia do dziś praktykowanego zwyczaju tj. do tego, aby próbki miały powyżej przepisaną wagę.

2. Przy wybieraniu średniej próbki,

a) z koniczyny i nasion podobnych używać należy kolca Nobbe'go,

b) zwykłego kolca zbożowego.

c) z nasion opatrzonych wąsami lub cierniami próbki wybiera się według sposobu podanego w „Nobbe: Handbuch der Samenkunde" str. ~~423~~: przez wybranie kilku porcyi z różnych miejsc z towaru poprzednio dobrze wymieszanego a mianowicie: całą ilość towaru wsypuje się na czyste boisko albo na podłogę w składzie, dokładnie szufla przerabia i z kilku punktów z warstwy leżącej w p-o-ś-r-o-d-k-u wysokości całej kupy wybiera kilka mniejsze próbki i miesza je dokładnie.

Fig. 194.

K-o-l-e-c do k-o-n-i-c-z-y-n-y składa się z miarki blaszanej i rurki na 6 mm szerokiej, ostro nakończonej. Na rurce w miejscu c jest odpowiednie (wycięcie) ~~wycięcie~~. Rurkę wbija się do nawiązanego worka — wycięciem do góry — przyczem najcześciej worek uszkodzonym nie zostaje — robi się nią obroty o połowę wsi i miarką wstrząsa, dopóki przez rurkę nie wysypie się 40—50 cc. nasienia. Z kilku miejsc każdego worka wybiera się próbki. Jeżeli zaś ilość worków jest bardzo wielka, to próbki wybiera się dopiero z każdego drugiego, trzeciego, piątego lub dziesiątego worka.

Fig. 195.

Kolec do zbóż (probierz).

K-o-l-e-c d-o z-b-ó-ż wbija się do worków w stanie zamkniętym, worku otwiera się go przez skręcenie rączki, wstrząsa nim i zamyka znowu. Aby otrzymać należytą ilość do rozbioru, potrzeba z każdego worka wybrać pełny kolec w 4—5 miejscach położonych w różnych wysokościach. Dobrze jest aby przy braniu próbek obecni byli świadkowie

zaprzysiężeni; w ich obecności wybrane próbki rozdziela się na dwie połowy i jedną połówkę opieczętowaną zachowuje się do kontroli.

II. Przysposobienie ściślejszej próbki pośredniej.

Umowa:

3. W celu przysposobienia „ściślejszej próbki" z ilości nadesłanej poleca Fr. Nobbe skrzyneczkę czworoboczną wyklejoną gładkim papierem, jakiej sam używa. (Handbuch str. 425). Do skrzyneczki wsypuje się próbkę i prostopadle wstrząsa dopóki nie wymięszają się dokładnie ziarna mające różny ciężar gatunkowy. Całość rozsypuje się kolejno na 4-5 kupek w 16-20 odstępach a z pojedyńczych kupek wybiera się łyżką rogową ilości do rozbioru potrzebne.

4. Wielkość ściślejszej próbki nasion

grochu, bobu, kukurudzy, łubinu, żołędzi, bukwi itp. wynosić powinna	50 gm.
jodły	40 „
soczewicy, tatarki, wyki, lnu, zbóż, świerku, sosny, modrzewiu, grabu . .	30 „
esparcety, prosa, koniczyny czerwonej, lucerny, rzepaku	25 „
buraków, seradelli (cz. płaszczyńca) wiązu, jesionu, klonu	20 „
białej koniczyny, szwedzkiej koniczyny, szparagów, kopru	15 „
kminku	15
tymotki (cz. brzanki), ang. franc. lub włoskiego rajgrasu . . .	10-15 „
roszponki, marchwi, kostrzewy łąkowej, rajgrasu niemieckiego, (rżniączki), grzebienicy	10 „
miątwy, owsa złotego, śmiałku, tomki, lisiego ogona, mielca	5 „

miettlicy . . . . . 2 gm.

Na kaniankę bada się całe ilości przysłanych próbek, koniczyny, lnu itp.

Uzasadnienie: bardzo ważną rzeczą jest utrafić pewną miarę w próbce, ponieważ z wielkością próbki rośnie prawdopodobieństwo utrafienia średniego stosunku, jednak z drugiej strony rośnie też i źródło błędów, mające swą przyczynę w rozkurzeniu, wyparowaniu wody i nieprzewidzianych stratach podczas przebierania.

Pośrednią próbkę otrzymać też jeszcze można w inny sposób: całą próbkę wsypuje się do flaszki, flaszkę zatkaną przewraca się do góry dnem, ostrożnie a szybko odtyka i podczas wysypywania się ziarna wybiera się próbki za pomocą łyżeczki.

III. Oznaczenie tożsamości nasienia.

Rozpoznanie tożsamości gatunku i rodzaju nasion roślin uprawnych o tyle jest trudniejszem, że przełożony stacyi doświadczalnej oprócz gruntownej znajomości posiadać musi zbiór odnośnych nasion. Lolium italicum, życicę włoską i Lolium perenne, życicę trwałą, Festuca pratensis, kostrzewę łąkową i Lolium perenne, główniejsze rodzaje Poa, wikliny, (Poa pratensis, wiklina łąkowa, trivialis, pospolita, nemoralis, gajowa, annua, roczna) można w każdym razie rozróżnić; przy wydawaniu orzeczenia potrzeba zachować jednak wszelką ostrożność. Niektóre rodzaje nasion jak Trifolium medium, koniczyna pogięta i Trifolium pratense, koniczyna łąkowa, Medicago sativa, koziorożec siewny, (lucerna niebieska) i Medicago media lucerna piaskowa cz. dzięcielina, rodzaje Brassica, brzoskwi należy rozpoznawać na pojedyńczych ziarnach częściowo przy pomocy lupy lub mikroskopu, nigdy zaś w całych ma-

sach. Stacya doświadczalna powinna odmawiać zapewnienia co do tożsamości odmian Brassica, brzoskwi, Raphanus, rzodkwi, Trifolium, koniczyny (np. Trifolium pratense [Cowgras], Trifolium pratense, perenne), zbóż, nasion strąkowych itd., jakoteż rozstrzygnięcia na podstawie niewykonalnych (na stacyi) prób na gruncie, co do czego kupujący otrzymać i żądać powinien zapewniania od sprzedającego.

Prawo stoi po stronie podobnego żądania.

Stacye powinny odmawiać rozbioru „mięszanek traw" i dążyć do tego, aby w cennikach nasion znikły ogłoszenia podobnych mięszanin.

Uzasadnienie: stacya dla kontroli nasion ma oznaczać nasiona tylko podług przedmiotowych botanicznych oznak, głównie stać na punkcie ściśle naukowym i starać się aby poważanie podobnych instytucyi nie było na zewnątrz podkopane przez niepewne i błędne orzeczenia.

Mięszanki traw są zazwyczaj mięszaninami zrobionemi bez żadnej podstawy z nasion niepewnych a przynajmniej niewypróbowanych, dla tego też należy ostrzegać przed ich nabywaniem. Mięszankę najodpowiedniejszą na łąki można sobie samemu z łatwością zestawić:

Bardzo często do stacyi nadchodzą zapytania, czy załączona k-o-n-i-c-z-y-n-a c-z-e-r-w-o-n-a p-o-c-h-o-d-z-i z-e z-b-i-o-r-u n-i-e-m-i-e-c-k-i-e-g-o c-z-y t-e-ż a-m-e-r-y-k-a-ń-s-k-i-e-g-o?

Pytanie to nie jest bezcelowem, ponieważ amerykańska koniczyna przezimuwuje u nas bardzo łatwo, chociaż w drugim roku nieszczególne wydaje plony.

Jeżeli nasienie koniczyny nie jest odsiewanem, to amerykańską koniczynę

czerwoną rozpoznać można po charakterystycznych dla niej nasionach chwastów a mianowicie: Setaria (germanica?) szczeciny, Panicum capillare L., prosa włoskowatego, rodzaju Plantago, babki, Helmintia echioïdes G., żmijówki, Ambrosia artemisiaefolia L., bożybytu, Arthrolobium coronilla Koch, członczynki, Digitaria (sanguinate?) prosa (krwawego), Euphorbia spokrewnionej z Euph. exigua, wilczomleczem drobnym, i pewnego rodzaju Verbena, koszyszczka. Najczęściej znaleść można nasiona pierwszych trzech chwastów. Z nasion tych chwastów należy mieć próbki w celu porównania, dostarcza ich chętnie tajny radca dworu Prof. Dr. Fr. Nobbe w Tharand.

Jeżeli nasienie koniczyny jest odsiewane, to z chwastów pozostaje najczęściej Setaria, szczecina i pytania podobnego nie można stanowczo rozstrzygnąć, gdyż podobny rodzaj szczeciny znachodzi się w niemieckiej koniczynie. Ponieważ zaś samo nasienie nie ma żadnych szczegółowszych odznak, to w takich razach nie pozostaje nic innego, jak polecić zrobienie próby przez zasiew. Czerwona koniczyna amerykańska pokryta jest gęstym włosem, włosy stoją prostopadle, krajowa koniczyna pokryta jest nielicznemi włosami ułożonemi pochyło.

IV. Dochodzenie czystości.

Fig. 196. Dmuchawka Nobbe'go.

Umowa:

6. Oznaczenie „obcych składników" w próbach nasion należy w ten sposób przeprowadzać, że przez „sito przesiane", wz. „dmuchawką" rozdzielone próbki należy pod lupą ziarnko po ziarnku przebierać.

Wykonanie:

Do tego zatrudniać można dzieci, których pracę kontrolować można przez odważenie nasion przed i po rozdzieleniu, jakoteż przez ciągły dozór. Za „obce składniki" uważa się wszystko to, co nie jest żądanem nasieniem; przytem oddziela się więc wszystkie inne nasiona, posiadające tę samą lub nawet wyższą wartość, równie jak „odłamki" tj. nasiona, których zarodek jest uszkodzony. Razem zaś zbiera się ~~zaś~~ wszystkie okazy żądanego nasienia, choćby niedorośnięte, niedojrzałe, na oko nawet niezdatne.

Uzasadnienie: jeżeli droższy rodzaj nasienia był domięszanym, to z pewnością nie był najlepszego gatunku, co znów sprzeciwia się celowi zakupna. Jakość zaś nasion stwierdza się przez zbadanie ich siły kiełkowania lub przez oznaczenie objętości i ciężaru.

Dmuchawka Nobbe'go (fig. 196) (ułatwiająca oznaczenie czystości nasion roślin trawowatych) składa się:

z kielicha szklannego α wysokiego na 23 cm.; z kubka szklannego β zawieszonego wewnątrz kielicha na cieńkim druciku: do niego wsypuje się odważone próbki nasion; z silnej taśmy gutaperkowej γ, przytrzymującej silnie przykrywkę szklanną, w środku której wytoczony jest otwór, w który wchodzi szklanna rurka δ o ostro wyciągniętym końcu, przytrzymywana w odpowiedniej wysokości przez pierścień gutaperkowy. Balonik zakończony rurką szklanną η połączony jest za pomocą rurki gutaperkowej z rurką w kielichu osadzoną. ~~Rurka szklanna za pomocą rurki gutaperkowej połączona jest rurką szklanną η a ta dopiero z balonikiem kauczukowym η~~. Przy badaniu nasion porusza się lewą ręką rurkę δ znajdującą się w kubku szklannym, ~~podczas gdy~~ a prawą ~~ręką naciska się~~ dowolnie balon naciska, powstały więc przez to strumień powietrza wyrzuca z kubka do kielicha nieczystości lub lżejsze nasiona.

V. Oznaczenie zdolności kiełkowania.

Umowa:

7. a) W celu oznaczenia siły kiełkowania sadzi się zwykle 200 ziarn nasienia buraków i doświadczenie to z nasionami traw przeprowadza się d-w-a razy, z nasionami buraków t-r-z-y razy. Jeżeli różnica pomiędzy pojedyńczemi doświadczeniami przekracza 10%, to całe doświadczenie robi się jeszcze po raz drugi.

b) Nasiona należy ~~[illegible]~~ przez 24 godzin w wodzie namoczyć, w tym celu aby się z wszystkich stron wodą zwilżyły.

c) ~~Jako~~ Za podłoże do kiełkowania używa się podłoża Nobbe'go, albo innego przyrządu, wreszcie bibuły lub ziemi (piasku), jest bowiem rzeczą obojętną ~~[illegible]~~ jakiego podłoża używa się do kiełkowania. ~~[illegible]~~. Przy używaniu ziemi lub piasku jako podłoża, należy zwracać uwagę na ich czystość i zmieniać je koniecznie za każdym razem. Przyrządy do kiełkowania mają jako podłoże pierwszeństwo przed ziemią ze względu na ich pojedyńczość, czystość i łatwość do przejrzenia. Przy dwóch równorzędnych doświadczeniach używać potrzeba w każdym wypadku dwóch różnych podłoży.

d) Przy próbach kiełkowania stale utrzymywać należy ciepłotę pomiędzy 18° a 19° C. (= 15° R.). Przy nasionach, których minimum ciepłoty kiełkowania leży wyżej, używać można ciepłoty od 20° – 25° C. ~~w ogrzewnikach~~ (w termostatach) np. Cucurbitaceae, dymiowate, tytoń, pastyżany, kukurydzę i inne nasiona. Jeżeli doświadczenie po upływie normalnego czasu przeprowadza się jeszcze w Solskym ciągu przy podwyższonej ciepłocie, to wynik uwidocznić należy w sprawozdaniu.

Do regulowania ciepłoty w pokojach najodpowiedniejsze są piece Meidinger'a.

Uzasadnienie: przy doświadczeniu nie rozchodzi się o oznaczenie bezwzględnej siły kiełkowania nasion, lecz o ich praktyczną ~~ich~~ wartość. Ciepłota zatem pokojowa nie powinna o wiele różnić się od ciepłoty jaką ma grunt na wiosnę i w jesieni.

e) Nasiona koniczyn, zbóż, roślin krzyżowych pozostawia się przez 10 dni na podłożu (włącznie z moczeniem), Melilotus albus, nostrzyk biały, Lotus, komonica, Avena owies przez 12 dni; buraki, Umbelliferae, baldaszkowe, Cucurbitaceae, dyniowate, trawy (prócz Phleum, brzanki czyli tymotki) 14 dni, Abietineae, jodłowate 21 dni i dłużej; przy zakończeniu doświadczenia obrachowuje się ilość niewykiełkowanych nasion.

Sztucznych środków (chemicznych lub mechanicznych) potęgujących siłę kiełkowania nie wolno używać przy badaniu nasion handlowych.

f) Nasiona drzew, które dopiero w drugim lub trzecim roku wschodzą, należy przez 2–3 dni moczyć i potem na podłożu obserwować przez 4 tygodnie i nie kiełkujące przeciąć przez pół na długość i potem w sprawozdaniu podzielić je na 4 działy jako: 1) zdolne do natychmiastowego kiełkowania, 2) przypuszczalnie zdolne do późniejszego kiełkowania, 3) niekiełkujące, i (4) puste.

g) Nasiona roślin motylkowych, Papilionaceae, które nie napęczniały po upływie 10 dni, można pozostawić jeszcze przez trzy dni, ilość zaś w ten sposób wykiełkowanych nasion uwidocznić potem w sprawozdaniu.

Uzasadnienie: własność niepęcznienia zależną jest od właściwości okrywy nasieniowej. Jest stwierdzonym faktem, że tylko pewna część tych nasion kiełkuje w czasie

korzystnym dla rolnika. W prawdzie w niektórych wypadkach znaleziono, że pewna część od 56–45% pęcznieje po „wielu miesiącach". Jednak nie wszystkie pęczniejące nasiona wreszcie kiełkują, niektóre znów gniją po napęcznieniu. Niektóre z tych opóźniających się nasion doznają przeszkód przy rozroście, lub nawet zostają całkiem przyduszone i są o tyle dłużej wystawione na niebezpieczeństwo grożące zasiewowi znajdującemu się w gruncie. Ztąd wypada, że potrzeba już 1/3 część przypisać na korzyść sprzedającego.

Wykonanie:

Do dochodzenia zdolności kiełkowania istnieje wielka ilość przyrządów. Pierwotny przyrząd gliniany polecony przez Fr. Nobbe'go nie okazał się praktycznym gdyż bardzo trudno jest (według doświadczeń przeprowadzonych na tut. stacyi) oczyścić go z grzybków i pleśni tworzących się podczas kiełkowania nasion, ~~albowiem~~ one bowiem wywierają szkodliwy wpływ na zdolność kiełkowania nasion później zasianych. Pomijam zatem opisanie tego przyrządu. Zdolność kiełkowania bada się w praktyce zazwyczaj pomiędzy dwoma wilgotnemi płatkami flaneli. Jednym z bardzo pojedyńczych przyrządów jest

1. Podłoże z bibuły.

Kawałek podwójnie złożonej białej bibuły na 23 ctm. długi a na 15 ctm. szeroki zagina się na brzegach w sposób podany na fig. 197, na pozostałej przestrzeni układa się ziarna, przykrywa je odpowiednim kawałkiem bibuły i zwilża wodą. Tak złożoną bibułę przenosi się na podkładkę wilgotną z takiej samej bibuły zrobioną i układa na wielkiej porcelanowej szalce albo talerzu, przykrywa jeszcze warstwą bibuły i pozostawia przy ciepłocie pokojowej. Stan zaś wilgotności bibuły bada się trzy razy dziennie.

Fig. 197. Podstawa z bibuły. Fig. 198. Przyrząd do kiełkowania.

Autor niniejszego dzieła wymyślił przed kilku laty bardzo praktyczny i rozpowszechnienia godny przyrząd, podobny w zasadzie do przyrządu Liebenberg'a.

Przyrząd ten składa się z kawałka blachy cynkowej na 20 ctm. szerokiej, 23 ctm. długiej, zagiętej na brzegach na 4 ctm. (Fig. 198). ~~Przez środek przechodzi pasek z bibuły~~ Większa przedzielona jest na dwie części przez pasek z tej samej blachy, niedochodzący jednak do dna ~~tej samej blachy, nie sięga jednak dna~~. W ten sposób powstają dwa przedziały, w których znajdują się po dwie płytki szklanne g na 4 ctm. szerokie. Przyrząd ten nabyć można u blacharza Antoniego Ovenberg'a w Monasterze w Westfalii w cenie ℳ 25 koron (wraz z opisem użycia).

Przy doświadczeniu postępuje się w następujący sposób:

1. Kawałek białej bibuły 9·5 ctm. szeroki na 14 ctm. długi składa się we troje i układa się na płytce szklannej tak, aby z wszystkich czterech stron kwiecraty się jednakowo szerokie paski. (bibuły po za płytkę). W ten sam sposób układa się bibułę na pozostałych płytkach i wkłada się je do przyrządu.

2. Później do przyrządu nalewa się wody do 3/4 wysokości, (poprzecz) paski bibuły zanurzające się we wodzie napawają się nią i utrzymują w stanie wilgotnym (i tą) część bibuły, ~~znajdującą się na płytkach~~. która spoczywa na płytkach szklannych.

3. Skoro bibuła dostatecznie nawilgnie, przygniata się ją silnie do szkła, odlicza dwadzieścia po 100 ziarn badanego nasienia i (100 ziarn pierwsze) układa się w równej odległości na dwóch płytkach jednej połowy, drugie (100 ziarn zaś) na drugiej połowie przyrządu. Na jednym przyrządzie stojący można dwa razy po dwieście

ziarn d-r-o-b-n-i-e-j-s-z-e-g-o nasienia; dwieście ziarn w-i-ę-k-s-z-y-c-h nasion* (kukurydzy, łubinu) układa się na 4 płytkach, do podwójnej więc próby używa się naraz dwóch przyrządów.

4. Przyrząd przykrywa się blachą cynkową i ustawia w miejscu o możliwie stałej ciepłocie 18° C.

3. Przyrząd do kiełkowania pomysłu Stainer'a.

W browarach używają do oznaczenia siły kiełkowania jęczmienia przyrządu Stainer'a, przedstawionego na fig. 199–201 * (1/10 naturalnej wielkości).

Na zewnątrz przedstawia się on jako drewniana ~~skrzynka~~ szafka na 40 ctm. wysoka do wnętrza której prowadzą szczelnie przystające drzwiczki. We wnętrzu na ~~przyrządach~~ półeczkach z podziurkowanej blachy żelaznej zrobionych a oddalonych od siebie na 5–6 ctm. znajduje się dziewięć porowatych płytek, które służą za podłoże. Płytki te zrobione są z glinki, trocin drzewnych i pyłu węglanego. Każda płytka jest na 15 ctm. długa, na 6 ctm. szeroka, i na 1 ctm. wysoka. Na wierzchniej stronie płytki znajduje się 100 zagłębień w pięć szeregów ustawionych a każde z nich jest przeznaczone dla jednego ziarna. Przed doświadczeniem Płytki te wstawia się w ~~blaszce~~ blaszane podstawki bb, których dna wysłane są wilgotnym płatkiem flaneli cc.

W ~~przyrządzie~~ szafce Stainer'a znajduje się jeszcze ~~ogrzewnik~~ przyrząd do ogrzewania, za pomocą którego ciepłotę wnętrza ~~przyrządu~~ szafki można podług życzenia regulować, aby nasiona kiełkować mogły w dowolnej i obranej ciepłocie niezależnie od ciepłoty zewnętrznego powietrza.

A mianowicie szafka prócz ścian zewnętrznych ma jeszcze wewnątrz podwójne ściany z cienkiej blachy zrobione, a przestrzeń wolna d pomiędzy niemi łączy

~~łączące~~ się z naczyniem e (fig. 199). Przed doświadczeniem Przestrzeń d i naczynie e napełnia się ~~napełnia~~ przez otwór f wodą ~~mającą~~ dowolnej ciepłocie ~~przez otwór f~~ (fig. 200). Podczas doświadczenia Wodę ogrzewać można nad lampką naftową g i wylewać ją przez otwór k. Przestrzenie h napełnione są popiołem, przez co zapobiega się promieniowaniu ciepła. Przez dwa otwory i i wstępuje świeże powietrze do wnętrza przyrządu; komin l odprowadza zbytnią parę wodą n, część zaś na ścianach komina skroplona spływa do szalki m. W skutek takiego urządzenia we wnętrzu przyrządu jest zawsze świeże powietrze a ciepłotę ~~jego~~ wskazuje ~~zaś~~ ciepłomierz n (fig. 200).

Chcąc robić doświadczenie należy płytki namoczyć w wodzie, nasypać ziarna w wszystkie komórki i nalać małą ilość wody na wszystkie podstawki metalowe i płytki wstawić wraz z podstawkami w swoje miejsca. Każda próbka jęczmienia zajmie 2 płytki, w ten sposób na raz w przyrządzie badać można 5 próbek. Jeżeli doświadczenie przeprowadza się przy zwykłej ciepłocie, to do przyrządu potrzeba od czasu do czasu zaglądać jedynie dla przekonania się czy płytki nie wyschły zbytecznie i w danym razie na podstawki nalać wody. — Płytki raz używane oczyszcza się przez wygotowanie w wodzie.

Stainer x) wyrabia przyrządy dwojakiego rodzaju, większe w cenie 60–80 koron, mniejsze po 6 koron. Mniejszy przyrząd, jakiego też w browarach używać można, składa się z porowatej płytki, mającej 100 zagłębień, którą w czasie doświadczenia umieszcza się na szalce napełnionej zwilżonym piaskiem i nakrywa dzwonem szklannym.

4. Przyrząd do kiełkowania Goldewe'go i Schönjahn'a w Brunświku.

Fig. 202 przedstawia ten przyrząd, który również z dobrym skutkiem może być używanym w browarach. Składa się on z naczynia szklannego a i [illegible]

x) J. Stainer i Hoffmann, Wiener-Neustadt.

Fig. 199

Fig. 200

Fig. 201. Przyrząd Stainer'a.

Fig. 202. Przyrząd Goldewe'go i Schönjahn'a.

z płyty szteingutowej b, mającej sto otworów. Przy robieniu próby nalewa się wody do naczynia a prawie po przewężenie i w każdy otwór płytki wsadza się ziarno jęczmienia kiełkiem na dół. Ziarna przykrywa się cieńką warstwą piasku, zwilża wodą i przykrywa nakrywką c, na której znajduje się ciepłomierz. Przebieg kiełkowania w tym przyrządzie odbywa się dosyć szybko i jednostajnie.

Jeżeli zaś niektóre przyrządy nie dają zadawalniających wyników, to wina tego leży najczęściej w nieumiejętnem obejściu się z przyrządem. Jęczmień należy zawsze przed próbą wymyć z kurzu i zarodków pleśni. Płytki przed każdą próbą potrzeba dokładnie wyczyścić przez wygotowanie i nie zwilżać ich za nadto w czasie kiełkowania, aby jęczmień nie zgnił, cały przyrząd zaś ustawić w miejscu suchem i chłodnem, wreszcie starać się, aby płytki nigdy się nie zakurzyły.

P-r-z-e-b-i-e-g k-i-e-ł-k-o-w-a-n-i-a kontroluje się początkowo codziennie, potem co dwa dni; przy każdej takiej kontroli pincetą wybiera się z płytki wykiełkowane ziarna i zapisuje ich ilość.

Po upływie czasu przeznaczonego do kiełkowania zlicza się sumę wykiełkowanych ziarn i zapisuje ją, również jak ilość ziarn jeszcze „twardych" (przy koniczynie) lub „świeżych" czyli „zielonych" (u drzew szpilkowych) i ilości te uwidocznia się w sprawozdaniu (jak powyżej pod. f i g).

Przy ocenianiu zdolności kiełkowania głównie uwzględniać należy „energję kiełkowania". Gdy przy obrachowywaniu osiągniętych wyników zachodzi tu przypadek, że bezwzględna ilość wykiełkowanych nasion jest jednakową, tj. że nasiona posiadają bezwzględnie jednakową zdolność do kiełkowania, to nasienie jest o tyle lepszem, im szybciej kiełkuje. Np. jeżeli z dwóch próbek nasion koniczyny wykiełkowało:

	po 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	dniach	w ilości
a)	–	5	15	20	10	14	8	6	4		razem	= 90%
b)	20	60	4	2	–	1	–	–	1		–	= 88%,

to druga próbka, z której po upływie tylko 3 dni wykiełkowało 84% z całej ilości zdolnych do wykiełkowania nasion a mianowicie z 88%, jest o wiele lepszą od pierwszej, która w tym samym przeciągu czasu wydała tylko 20% kiełków.

~~Przy ocenianiu energji i siły do kiełkowania.~~

Następujące dośpiewy czasu podaje Fr. Nobbe jako dostateczne do oceniania energji i siły kiełkowania:

Na:	energja kiełkowania dni	siła ~~przeciętnie~~ ogółem dni
1 zboża (cerealia), koniczyn (Trifolia), lucerny (Medicago), rzepaku (Brassica Napus oleifera), bożankowij (Brassica), lnu (Linum), wyki (Vicia) grochu (Pisum), cykoryi (Cichorium)	3	10

	energia kiełkowania dni	siła kiełkowania ~~przeważnie~~ ogółem dni
2. łubinu (Lupinus), tymotki (Phleum) ogórków (Cucumis) . . .	4	14
3. owsa, (Avena), kostrzewy łąkowej (Festuca pratensis), rajgrasów (Lolium), koniczyny rogowej; saradelli (Ornitopus sativus), buraków pastewnych, cukrowych (Beta vulgaris)	5	14
4. mietlicy (Agrostis stolonifera), śmiałka (Aira caespitosa), esparcety (Hedytarum Onobrychis), marchwi (Daucus)	6	21
5. drzew szpilkowych, wyczyńca łąkowego (Alopecurus pratensis), owsa złotego (Avena flavescens), wikliny (Poa), trawy kupkowej (rżniączki, dactylis glomerata), grzebienicy kłosowatej (Cynosurus cristatus), miątwy wełnistej (Holcus lanatus), kostrzewy owczej (Festuca bovina)	7	28

Z-d-o-l-n-o-ś-ć k-i-e-ł-k-o-w-a-n-i-a b-u-r-a-k-ó-w c-u-k-r-o-w-y-c-h i ćwikłowych oznacza się według innego sposobu, mimo że i według tego sposobu można otrzyma w przybliżeniu dokładny obraz siły kiełkowania: o-d-w-a-ż-o-n-ą ilość ziarn z trzech oddzielnych próbek, w danym razie po oznaczeniu w nich zawartej ilości wody, układa się na po-

dłożu, kiełki po pięciu dniach zlicza, pozostawia je jeszcze na podłożu i potem znowu w czternastym dniu obserwuje ilość kiełków i obrachuwuje ilość ich na 1 kg.

Jeżeli przyjmiemy, że nasienie buraków zawiera 1·89% nieczystości, że 100 ziarn waży pośrednio w 3 próbkach 3·8916 g; dalej że z tej ilości pośrednio w 3 próbkach (1 ziarno z 4 kiełkami, 8 ziarn z 3 kiełkami, 20 ziarn z 2 kiełkami, 27 ziarn z 1 kiełkiem) zatem w ogóle 56 ziarn wydało 95 kiełków, to 1 kg czystych ziarn wydaje $\left(\frac{56 \times 1000}{3{\cdot}8916} =\right)$ 14.389 zdolnych do wykiełkowania ziarn o 24.412 kiełkach, czyli 1 kg czystego towaru handlowego (zawierający 98·11% czystych ziarn) daje $\left(\frac{14389 \times 98{\cdot}11}{100} =\right)$ 14.117 ziarn zdolnych do kiełkowania o 23.951 zarodkach.

W celu dokładnego oznaczenia postępować należy według metody podanej przez Fr. Nobbe'go:

w jednej części (w 25–30 g) przysłanej, dobrze wymięszanej próbki oznacza się w-o-d-ę, w drugiej części obce składniki. W tym celu odsiewa się obce domieszki przez sito, pozostałość przez dłuższy czas w rękach rozciera w celu oddalenia przylistków i potem przebiera.

Aby otrzymać o ile możności przeciętną próbkę z całej ilości nadesłanej surowej próbki odlicza się trzy razy po 100 ziarn i potem odważa. Ciężar ich, jakoteż ciężar trzy razy po tysiąc sztuk odliczonych ziarn służy potem do obrachowania ilości ziarn znajdujących się w jednym kilogramie.

Odrachowane ziarna moczy się w wodzie przez 12 godzin i potem układa na podłożu z bibuły albo w przyrządzie do kiełkowania fig. 198, który wstawia się do odpowiedniej szafki i utrzymuje w niej ciepłotę około 20° C. przez ogrzewanie gazem i za pomocą przyrządu regulującego. Przytem potrzeba zwracać na to pilnie uwagę, aby podłoże

miało poddostatkiem wilgoci. Pierwszą rewizyę przedsiębierze się akuratnie po upływie trzech dni. Sto ~~tych~~ badanych ziarn obserwuje się najdokładniej co do ilości wypuszczonych kiełków. Nie wykiełkowane ziarna pozostawia się na dawnem podłożu, te zaś nasiona które wypuściły jeden kiełek, umieszcza się osobno na nowem podłożu, równie jak te co mają po 2. 3. 4 itd. kiełków. Pierwej jednak należy ~~jednak~~ kiełki starannie wyciąć, jakoteż wszystkie resztki liścieniu i listki otaczające otwór.

Stan kiełków zapisuje się w dzienniku. Piątego (energia kiełkowania), ósmego, jedenastego i czternastego dnia (ostatecznie) rewiduje się znowu podłoże i odpowiednio do wypuszczonych kiełków przenosi ziarna do wyższych podłoży, zatem ziarno z podłoża, w którem są umieszczone ziarna z jednym kiełkiem, do podłoża 3-kiełkowego, jeżeli wypuści jeszcze ~~jeden~~ dwa nowe kiełki, ziarno z podłoża 2-kiełkowego równie do podłoża 3 kiełkowego, jeżeli wypuści jeszcze jeden kiełek itp. W ten sposób można bardzo łatwo obrachować ilość kiełków, jeżeli się pomnoży ilość ziarn przez ilość kiełków i doda razem otrzymane liczby. Różnica w ilości kiełków, jaka zachodzi pomiędzy dwoma rewizyami podaje s-u-m-ę d-z-i-e-n-n-ą (S).

Spisz trzeciego dnia.

Numer próbki	Podłoże zawiera kiełków					Suma kiełków (S)
	0	1	2	3	4	
I	54	20	14	8	4	88
II	—	—	—	—	—	—
III	—	—	—	—	—	—
pośrednio	—	—	—	—	—	—

Po każdej rewizyi wyjmuje się zarodki. Ostatniego dnia, po ostatniej rewizyi przecina się ziarna na dwie lub kilka części i obserwuje a) jak wiele świeżych, b) jak wiele zgniłych, c) jak wiele próżnych jest nasion. Tutaj należą także i te ziarna z których ptaki wydziobały nasienia jeszcze przed dojrzeniem. Na podstawie tych przekrojów robi się zestawienie według poniżej podanego wzoru a liczba pośrednia z trzech próbek służy do dalszego obrachunku.

Wzór protokółu.

Nr I próby	A. Ilość ziarn	B. z kiełkami	Ilość niewykiełkowanych: świeżych nasion a.	zgniłych nasion b.	pustych nasion c.	Suma (a+b+c)	Pierwotnie pustych [c minus ilość ziarn wykiełkowanych zatem c−(A−B)]	~~ziarn~~ ilość nasion (różnica pomiędzy sumą (a+b+c) a pierwotnie pustemi nasionami).	ogółem wykiełkowało nasion A−B	Ilość wykiełkowanych nasion w % ogólnej ilości nasion.
		0								
		1								
		2.								
		3								
		4								

Taki sam protokół zestawia się z II i z III próby; z trzech oznaczeń przyjmuje się potem liczbę pośrednią.

Otrzymane wyniki przerachowuje się jak powyżej na 1 kg naturalnych na powietrzu wysuszonych i bezwodnych ziarn. (por. wzór na „odpowiedź").

Przy oznaczaniu czystości i zdolności do kiełkowania u najważniejszych nasion mogą według Nobbe'go służyć za podstawę następujące przez doświadczenia stwierdzone li-

czby przeciętne:

	obce składniki %	z stu czystych nasion kiełkuje %		obce składniki %	z stu czystych nasion kiełkuje %
żyto, Secale cereale	0 – 0·1	95 – 100	rajgras angl. Lolium perenne	0·5 – 2·5	85 – 95
pszenica, Triticum vulgare	0 – 0·1	95 – 100	" włoski, Lolium italicum	2 – 5	80 – 90
owies, Avena sativa	0 – 0·1	90 – 100	" franc. Arrenatherum avenaceum	5 – 10	70 – 80
jęczmień, Hordeum vulgare	0 – 0·1	90 – 100	Kostrzewa łąkowa, Festuca pratensis.	2 – 5	50 – 60
kukurydza, Zea Maïs	0 – 0·1	90 – 100	Kostrzewa owcza, Festuca ovina	2 – 5	50 – 60
koniczyna czerwona, Trifolium pratense	0·5 – 0·5	85 – 95	Wiklina łąkowa, Poa pratensis	1 – 5	30 – 40
" szwedzka, Trifolium hybridum	0·5 – 2·0	80 – 90	rajgras niem: cz. rżniączka (Dactylis glomerata)	2 – 5	70 – 80
" biała, Trif. repens	0·5 – 2·0	80 – 90	grzebienica kłosowata, Cynosorus cristatus	5 – 10	70 – 80
inkarnatka, Trif. incarnatum	0·5 – 1·5	80 – 90	Miętwa wełnista, Holcus lanatus	5 – 10	30 – 35
lucerna, Medicago sativa	0·5 – 1·5	85 – 95	Wyczyniec łąkowy, Alopecurus pratensis	5 – 10	25 – 35
lucerna piaskowa Medic. media	0·5 – 1·5	75 – 85	owies żółty, Avena flavesc.	10 – 20	30 – 40
koniczyna żółta, Medic. lupulina	0·5 – 1·5	80 – 90	mietlica rozłogowa, Agrostis stolonifera alba	10 – 15	60 – 70
przelot wełnica x), Antyllis vulneraria	1 – 2	70 – 80	buraki, Beta	0·5 – 1	80 – 90 xxx)
esparceta xx), Hedysarum Onobrychis	0	70 – 80	cykorya, Cichorium Intybus	1 – 2	85 – 95
seradella, Ornitopus sativus	0·5 – 1·5	70 – 80	rzepak, Bras. Rapa oleif.	0 – 0·5	95 – 100
wyka, Vicia sativa	0·5 – 1·0	90 – 100	len, Linum usitatissimum	0·5 – 10	90 – 100
łubin, Lupinus	0	90 – 100	szporek rolowy, Spergula arvensis	0·5 – 1	95 – 100
groch, Pisum	0	95 – 100	sosna, Pinus picea	0 – 1	85 – 95
tymotka (brzanka) Phleum pratense	0·5 – 2·0	90 – 95	jodła, Pinus Abies	0 – 1	85 – 95

x) cz. kosmaczek

xx) cz. kokosznica siewna

xxx) Odnośnie do ilości nasion a nie do ilości ziarnek.

VI. Oznaczenie wydajności.

Umowa:

8. Pod „wydajnością" pewnego gatunku nasienia rozumieć należy liczbę odsetkową obrachowaną według czystości i siły kiełkowania. Podstawa obrachowania polega na ciężarze próbki, jaki pozostaje po jej przebraniu, przyczem przyjmuje się, że straty z tą czynnością połączone (rozpylenie, zwilgotnienie się wody, przypadkowe straty) odpowiadają przeciętnemu charakterowi próbki.

Przeprowadzenie rachunku:

jeżeli przyjmiemy, że koniczyna czerwona ważyła 25 g i że w niéj znajdowało się 24·565 g. czystych nasion i 0·411 zanieczyszczeń, to ilość składników nasienia pozostałego = odważonego = 24·565 + 0·411 = 24·976, zatem ilość (x) zanieczyszczeń w odsetkach =

(24·976 : 0·411 = 100 : x, x =) 1·64 %.

Zatem zanieczyszczenie = 1·64 %, czyste nasienie = 98·36 %.

Jeżeli zdolność kiełkowania czystego przebranego nasienia = 88·55 %, to wydajność jego = $\left(\frac{98 \cdot 36 \times 88 \cdot 55}{100} =\right)$ 87·10 %.

H. Rodewald wykazał (Landw. Versuchst. Tom 36, str. 105–115 i tom 37 str. 89) w jaki sposób można wynaleść pośrednie i przypuszczalne błędy, przy oznaczeniach czystości, zdolności kiełkowania i według nich obrachowanej wydajności podług zasad rachunku prawdopodobieństwa, jakoteż w jakim stopniu zgadzają się z sobą teoretycznie obrachowane błędy z doświadczeniem praktycznie przeprowadzonem.

VII. Inne oznaczenia.

1. Ciężar bezwzględny i ilość wody.

Oznaczenie ciężaru bezwzględnego jest bardzo ważnem, ponieważ z wysokością ciężaru wzrasta prócz kiełków także ilość zapasowych pożywek roślinnych.

Bezwzględny ciężar kupnych nasion oznacza się przez odważenie dwa lub trzy razy po tysiąc ziarn z przeciętnej próbki, według czego obrachuwuje się potem ilość nasion zawartych w jednym kilogramie.

Ponieważ jednak naturalny ciężar nasion (jak przy zbożu, burakach, trawach) może być wyższym przez sztuczne zwilżenie w-o-d-ą przed samą sprzedażą, to w wypadkach podejrzanych należy równocześnie oznaczyć ilość wody, przyczem nadmienić też muszę, że nasiona w naturalnym stanie zawierają zazwyczaj 11–15% wody.

2. Ciężar gatunkowy.

Ciężar gatunkowy nasion oznacza się za pomocą piknometru opatrzonego ciepłomierzem, albo za pomocą piknometru Schuhmann'a w oleju solarowym.

W ostatnim wypadku wynajduje się ciężar gatunkowy przez podzielenie ciężaru bezwzględnego przez ilość wypchanych cc (cieczy). Przy używaniu piknometru i oleju solarowego pomnożyć należy c.g. ziarn przez c.g. oleju solarowego. Np. jeżeli c.g. nasion pszenicy w oleju solarowym przy 15°C = 1·523, a ciężar gat. oleju względem c.g. wody przy tej samej ciepłocie jest jak 1 : 0·915, to c.g. pszenicy względem wody o 15° C = 1·523 × 0·925 = 1·3915.

3. Ciężar objętościowy.

Ciężar objętościowy służy nieraz za podstawę wartości zboża i nie jest bez znaczenia dla innych nasion.

Ciężar objętościowy wynajduje się w przybliżeniu przez napełnienie, odpowiednio do wielkości naczynia 100 – 1000 cc. kolbki nasieniem wśród miernego wstrząsania i przez odważenie napełnionej kolbki.

Przy dokładnych oznaczeniach należy jednak używać „automatycznego przyrządu do oznaczenia ciężaru obj. zboża" (rap. przez ces. komisyę cement. w Berlinie) a do praktycznego użycia najodpowiedniejszym jest p-r-z-y-r-z-ą-d j-e-d-n-o-l-i-t-r-o-w-y (cena 150 kor.). W braku odważek przyjmuje się liczbę pośrednią.

VIII. Szerokość.

Według umowy zawartej w Lwowie przez naczelników niem. stacyi dośw. przyznać można na korzyść sprzedającego pewną szerokość a mianowicie aż do 5% wydajności, jako napełnienie wystarczającą na pokrycie błędów wynikających przy badaniu sz. jeżeli przy nagwarantowanej wydajności 83·5% zarobku wykazuje tylko 79·32% (zatem mniej o 4·18%), to nabywca nie ma prawa żadać odszkodowania. Jeżeli więcej brakuje, zatem około 6%, czyli że zamiast 83·5% znajduje się tylko 77·5%, to odszkodowanie przyznać należy nabywcy i w tym wypadku na całą ilość brakującą według umów ogólnie obowiązujących.

Jeżeli umówiona cena za 1 ctn. = 50 kor., to jednostka wydajności podług gwarancyi kosztuje $\left(\frac{50}{83·5} =\right)$ 0·59 h setkowo, zatem od ugodzonej ceny odjąć należy (0·59 h × 6 =) 3·58 korony; albo jeżeli przy dozwolonych 4·18% szerokości uwzględnia się także i wyższe różnice, to od umówionej ceny odliczyć można (6·00 – 4·18 × 0·59 h =) 1·09 korony.

Co się zaś dotyczy i-t-o-ś-c-i k-a-m-i-a-n-k-i, Cuscuta, to należy odciągnąć od ceny kupna 5%, jeżeli towar sprzedany jako „wolny od kamianki" zawiera co najwyżej 10 ziarn w 1 kg, 10% zaś, jeżeli zawiera 11-30 ziarn. Gdy zaś 1 kg zawiera powyżej 30 ziarn kamianki, to towar można sprzedającemu pozostawić do rozporządzenia.

IX. Treść protokółu i odpowiedzi.

Protokół powinien według zdania Dr. Nobbe'go zawierać:

1. bieżącą liczbę rozbioru.
2. Dzień odebrania próbki i nazwisko posełającego;
3. bolanierną i przez posełającego podaną nazwę;
4. miejsce nabycia; cenę za 50 kg. i zagwarantowane procenty wydajności;
5. ciężar nadesłanej próbki;
6. ciężar do rozbioru użytej ilości;
7. ciężar (wyrażony w gramach) prawdziwego i czystego nasienia;
8. ciężar lżejszych ziarn, ilość ziarn w 1 kg; ciężar gat.; ciężar obj.;
9. ciężar obcych składników; wz. plew, odłamków, piasku, nasion chwastów w gramach.
10. obce składniki w procentach;
11. ilość nasion kamienki w bezwzględnej liczbie i obrachowana na 1 kg.
12. Dzień namoczenia;
13. Dzień przeniesienia do podłoża.
14. rodzaj podłoża (P = przyrząd, B = bibuła, Ps = piasek);
15. Dzień rewizyi i liczbę wyjętych kiełków (około 10 przedziałek);

16. ostateczną sumę wykiełkowanych nasion;
17. bezwzględną i dziesiętną liczbę nienapęczniałych nasion;
18. całą dziesiętną liczbę wykiełkowanych nasion;
19. wydajność na podstawie czystości i siły kiełkowania;
20. ogólne uwagi.

W wydawanem sprawozdaniu z doświadczeń rozbiorów należy jeszcze pomieścić: na pierwszej stronnicy notatkę w celu uniknięcia nadużycia, że a) tego sprawozdania sprzedający nie może używać jako ś-w-i-a-d-e-c-t-w-a; b) cennik; c) warunki badania; d) statystyczne notatki co do średniej wydajności najwięcej używanych rodzajów nasion;

Na drugiej stronie właściwej odpowiedzi umieścić należy:

1. liczbę rejestru; 2. właściwą nazwę botaniczną próbki; 3. ciężar hektolitra ziarn; 4. dziesiętną ilość obcych składników; wz. 5. ilość kwiatków w 1 kg; 6. energję kiełkowania; 7. sumę wykiełkowanych nasion z 100 ziarn i ilość dni; 8. wydajność; 9. ogólne uwagi.

Odpowiedź co do buraków cukrowych i pastewnych ma według Fr. Nobbe'go zawierać:

	Uwagi:
1. liczbę rejestru:	
2. nazwę próbki:	
3. pieczęć:	
4. ilość obcych składników w dziesiętnych próbki: . . .	%
5. ilość wody w próbce: . . .	%
6. a bezwzględny ciężar hektolitra ~~ziarn~~ (na powietrzu wysuszonych . . .	g

6.b " " " " bezwodnych . . . g

7a. 1kg na powietrzu wysuszonych ~~ziarn~~ kłębków zawiera . . . ~~ziarn~~ kłębków

7b. " " bezwodnych kłębków zawiera . . . . "

8. 100 ~~ziarn~~ kłębków zawierają . . . . . znaczków owocowych

w tem próżnych " "

zatem . . . . . nasion

9.a 1kg na powietrzu wysuszonych ~~ziarn~~ kłębków zawiera zatem . . . . "

9b. 1kg bezwodnych ~~ziarn~~ kłębków zawiera zatem . . . . "

10. każde sto wybranych ~~ziarn~~ kłębków wydało

w 5 dniach (energia kiełkowania) . . . . kiełków

w 14 dniach (zdolność kiełkowania) . . . . "

11. Sprawozdanie z przebiegu kiełkowania (w 14 dniach)

. . . . ~~ziarn~~ kłębków × 0 = ... roślinek wykiełkowanych

. . . . " × 1 = ... " "

. . . . " × 2 = ... " "

. . . . " × 3 = ... " "

. . . . " × 4 = ... " "

. . . . " × 5 = ... " "

. . . . " × 6 = ... " "

. . . . " × 7 = ... " "

. . . . " × 8 = ... " "

. . . . " . . . . " "

z nasion ostatecznie nie wykiełkowanych było

jeszcze świeżych . . . . %

zgniłych . . . . %

martwych . . . . %

Uwagi:

12. Według tego 1 kg czystych, na pow. wysuszonych ~~ziarn~~ kłębków dostarcza	.... roślin	Uwagi
" " " kg " bezwodnych ~~ziarn~~ kłębków dostarcza	.... "	
13. a 1 kg surowej próbki (z uwzględnieniem obcych składników)	....	
wysuszonej na powietrzu dostarcza	.... "	
bezwodnej dostarcza	.... "	
14. siła kiełkowania nasion zawartych w ~~ziarnach~~ kłębkach	%	
(po 14 dniach)	%	
15. energia kiełkowania nasion zawartych w kłębkach (po 5 dniach)	.... %	

Na drugiej stronie odpowiedzi przytoczyć należy powyższe uwagi ogólnej natury, wskazówki co do ilości, jaką z poszczególnych nasion do badania nadsełać potrzeba, pośrednią energię i siłę kiełkowania itp.

Dodatki i uzupełnienia.

Podczas druku niniejszego dzieła przedstawiciele niem. stacyi dośw. zawarli różne umowy na zgromadzeniu w Bremie odbytem d. 18 i 19 listopada 1890 co do rozbioru gruntu, nawozu i paszy, a mianowicie:

co do rozbioru gruntu.

1. ~~Badania próbki~~. Branie próbki.

„Próbkę z gruntu wybierać należy odpowiednio do wielkości powierzchni (mającej jednakowe właściwości) z 3. 5. 9. 12 albo więcej różnych, jednakowo od siebie odległych miejsc. Próbki wycina się prostopadle do jednakowej głębokości w całej warstwie ornej; przy rozbiorze zaś podglebia aż do głębokości 60–90 cm. Pojedyńcze próbki rozbierać należy każdą z osobna, albo, jeżeli rozchodzi się o oznaczenie wartości przeciętnej, to pojedyncze próbki się starannie mięsza, i z każdej mięszaniny odważa do rozbioru jednakowe ilości."

2. Mechaniczny rozbiór gruntu.

Przy mechanicznym rozbiorze gruntu używać należy tych samych sit, jak przy oznaczeniu stopnia miałkości mąki fosfatowej Thomas'a, a mianowicie:

1. sita Nr 16 (Florsieb) wyrabianego przez Ehrhardt'a i Metzger'a w Darmstadzie o wymiarze bocznym 0·09 mm, poprzecznym 0·11 mm;

2. sita z drutu mosiężnego Nro 100 wyrabianego przez Amandus'a Kahl'a w Hamburgu, o wymiarze bocznym 0·14–0·17 mm, poprzecznym 0·22–0·24 mm;

3. sita z drutu mosiężnego Nro 50 od Kahl'a w Hamburgu, o wymiarze bocznym 0·35–0·39 mm, poprzecznym 0·45–0·5 mm;

4. borowanego sita mosiężnego o otworach na 1, 2, 3 mm.

500 g ~~gruntu~~ ziemi wsypuje się na parownicę porcelanową, nalewa 1 l wody, ustawia na łaźni wodnej i mięsza nieustannie. Po upływie dwóch godzin, wz. gdy grunt o tyle rozmięknie, że można go będzie pędzlem przetrzeć przez sito, przystępuje się do tej czynności w ten sposób, że sito pod 3 przytoczone N 50 ustawia się nad szalką z wodą, na sito wlewa rozmiękły grunt i zanurza je na kilka cm w wodzie; poczem się ~~grunt~~ mięsza i rozdrabnia ziemię

za pomocą pędzla. Po skończonem przecieraniu pozostałość na sicie (opłukuje) się wodą i suszy. Część przez sito przetartą wlewa i spłukuje się na sito N 100 i powoli przeciera jak powyżej. Części przetarte przez to sito wlewa się częściowo na sito pod 1 przytoczone i bardzo ostrożnie wymywa. Pozostałość na sicie suszy się przy 100° C., odważa albo też oznacza ilość jej pośrednio przez stratę na wadze. — Jeżeli zachodzi potrzeba rozdzielać dalej grubsze ziarnka, to odsiewa się je (tj. pozostałość na sicie N 50) przez sita mające wytoczone otwory na 1. 2. i 3 mm.

Produkta przesiewania wz. pozostałości na sitach otrzymują następujące nazwy:

Za pomocą sita o otworach na 3 mm wielkich rozdziela się grunt na k-a-m-i-e-n-i-e i m-i-a-ł-k-i g-r-u-n-t, który rozdziela się dalej na:

ż-w-i-r k-a-m-i-e-n-i-s-t-y = produktowi z 3 mm sita a pozostałości na 2 mm sicie;
ż-w-i-r g-r-u-b-y = " " 2 " " " " " 1 " "
ż-w-i-r d-r-o-b-n-y = " " 1 " " " " " sicie mosiężnem N 50
g-r-u-b-y p-i-a-s-e-k = " z mosiężnego sita N 50 a pozostałości na sicie mosiężnem N 100
m-i-a-ł-k-i p-i-a-s-e-k = " z mosiężnego sita N 100 a pozostałość na sicie N 16
p-y-ł = " z sita N 16.

Pył rozdzielić jeszcze można na „p-y-ł p-i-a-s-k-o-w-y" i „g-l-i-n-ę".

Do oznaczenia gliny używać można z dobrym skutkiem cylindra do ssania Wagner'a w modyfikacyi podanej przez Kühn'a. Cylinder jest szeroki na 8 cm, wysoki na 30 cm. i jest tak urządzony, że rurkę służącą do odpuszczania cieczy można aż do samego dna przesuwać.

Taki cylinder nabyć można u Ehrhardt'a i Mettayer'a w Darmstadzie.

3. Chemiczny rozbiór.

Do rozbioru chemicznego używa się suchego przez 3 mm przesianego miałkiego i do tylka na powietrzu przesuszonego a przez ogrzewanie nie zmienionego gruntu. Grubsze równie jak i drobniejsze cząstki gruntu i kamyczki oddziela się po omyciu i mineralogiczne ich własności oznacza z ile możności najdokładniej, w razie potrzeby za pomocą lupy.

Przy zwykłym szybkim rozbiorze gruntu oznacza się ilość wody, straty przez żarzenie, ilość azotu i próchnicy a przez kwas wykrywa części składowe znajdujące się w wyciągu przyrządzonym według poniżej podanego sposobu.

Poszczególne wyniki rozbioru obrachować należy na grunt przy 100° C. wysuszony.

Wielu oznaczenia s-k-r-a-k-u przy ż-a-r-z-e-n-i-u powstałej wysuszyć należy grunt przy 140° C., wyżarzyć, zwilżyć węglanem amonowym i potem jeszcze raz słabo wyżarzyć.

Z gruntami torowinowemi i wiele próchnicy zawierającemi nie można w ten sposób postępować, ponieważ ulegają silnemu rozkładowi już przy 120° C.

I-t-o-ś-ć p-r-ó-c-h-n-i-c-y oznaczyć należy według metody Dra Loges'a (str. 15).

W celu przysposobienia k-w-a-ś-n-e-g-o w-y-c-i-ą-g-u z g-r-u-n-t-u zaproponowano:

a) aby 1 cz. (na wagę) gruntu zmięszać z 2 obj. 25% HCl (przy uwzględnianiu węglanów znajdujących się w gruncie, str. ~~19~~), odstawić na 48 godzin w spokojne miejsce przy ciepłocie pokojowej, i przez ten czas często kłócić, albo

b) 1 cz. (na wagę) gruntu ogrzewać wśród częstego mięszania przez trzy godziny na łaźni wodnej z 2 obj. 10% HCl (z uwzgl. węglanów zawartych w gruncie, str. ~~19~~).

4. Metody używane do ilościowego oznaczenia pojedyńczych składników zawartych w wyciągu przysposobionym z gruntu są ogólnie znane, dla tego każdemu chemikowi pozostawić można wolność wyboru pomiędzy niemi (str. ~~25~~ – ~~32~~). Jednak nawet przy zwykłych, szybko dokonywanych rozbiorach gruntu uwzględniać należy pewne f-i-z-y-c-z-n-e własności a mianowicie z-d-o-l-n-o-ś-ć z-a-t-r-z-y-m-y-w-a-n-i-a w-o-d-y i w-ł-o-s-k-o-w-a-t-o-ś-ć i oznaczyć je równie w ten sposób za pomocą pojedyńczych metod jak się przeprowadza oznaczenie mechanicznych własności.

5. Żądać też należy, aby do przesłanej próbki dołączone były o ile możności najdokładniejsze wyjaśnienia co do głębokości orki i właściwości podglebia, dalej szczególnie co do rodzaju i ilości wywiezionego nawozu, co do wydajności i co do rzeczywistej ilości zbiorów lat poprzednich.

Badanie sztucznych nawozów.

Chociaż umowy zawarte w Bremie co do badania sztucznych nawozów są po większej części podane w odnośnym rozdziale, str. ~~146~~ – ~~195~~, mimo to przytoczę je w ca-

tej osnowie.

A. Przysposobienie próbki w pracowni i ogólne oznaczenia (por. str. ~~167~~).

1. Suche próbki fosfatów albo innych sztucznych nawozów należy najpierwej przesiać a potem dopiero zmięszać dokładnie.

2. Wilgotne nawozy, których nie można przesiewać, należy najstaranniej wymięszać.

3. Nadesłane próbki należy zaraz odważyć. Jedną połowę próbki przysposabia się do rozbioru, drugą aż do 1 kg przechowuje się w szczelnie zatkanych naczyniach szklannych w stanie naturalnym przez kwartał rachując od dnia wysłania wyniku rozbioru, jeżeli z dostawcą odnośnych sztucznych nawozów nie ma innej osobnej umowy lub jeżeli nie ~~istn~~ istnieją inne postanowienia.

4. W surowych fosfatach i węglu z kości należy oznaczyć ilość wody przy 105-110° C. w celu stwierdzenia tożsamości. Prócz tego w próbkach oznaczyć należy amoniak w tych próbkach, które go podczas przechowywania utracają ~~go~~ pod jakąkolwiek postacią.

5. Potrzeba na to wpływać, aby tylko starannie wybrane próbki przesełane były do rozbioru w szczelnie zatkanych naczyniach szklannych co najmniej w ilości 250-500 g. a to szczególnie w tych wypadkach, gdzie rozchodzi się o rozbiór nawozu w celu stwierdzenia jakości.

6. Ciężar przysłanej próbki przytoczyć należy w sprawozdaniu rozbioru.

7. W ciałach, które podczas proszkowania zmieniają ilość wody w nich zawartej, należy ~~ją~~ wodę oznaczyć tak w miałko jako też i w grubo sproszkowanej substancyi i wynik rozbioru co do ilości wody obrachować potem na pierwotną grubo sproszkowaną substancyę.

B. Badanie nawozów zawierających kwas fosforowy.

1. Wyciąg z superfosfatów należy przysposabiać w ten sposób, że 20 g superfosfatu kłóci się silnie i bez przerwy (przez pół godziny) w litrowej flaszce z 800 cc. wody, potem dolewa wody po znak, całą ciecz jeszcze raz silnie skłóca i przesącza.

Sposób ten stósować należy od 1 stycznia 1891.

Uw. Do wykłócania używać można odpowiednich maszyn poruszanych ręką lub innym motorem. Za normalną ilość przyjmuje się 150 obrotów na minutę.

2. Rozczyny fosfatów podwójnych należy przed strąceniem kwasu fosforowego wygotować z kwasem azotowym, aby kwas pyrofosforowy zamienić na kwas fosforowy trójzasadowy. W tym celu do 25 cc rozczynu superfosfatu dolewa się 10 cc dymiącego kwasu azotowego.

3. Przy rozdzielaniu kwasu fosforowego używać należy metody molybdenowej. Co do stósowania metody z cytrynianem postanowiono: „materyał zebrany przez komisyę rozdać najpierwej do zbadania pojedyńczym członkom związku. Najbliższe ogólne zebranie ma dopiero rozstrzygnąć co do ewen. wprowadzenia tej metody."

4. Do oznaczenia ilości żelaza i glinu w suszonych fosfatach najodpowiedniejszą jest metoda Glaser'a (por. str. ~~189~~).

5 g fosfatu rozpuszcza się w wiadomy sposób w 25 cc. kwasu azotowego (c. g. 1·2 i w 12·5 cc kwasu solnego (c. g. 1·12 i roz-

twór rozcieńcza do 500 cc. (Poczem) 100 cc. przesączu równające się 1 g substancyi odmierza się do kolbki i dolewa 25 cc kwasu siarkowego (c. g. 1·84.

Kolbkę odstawia się na pięć minut, potem kłóci kilka razy, dolewa około 100 cc 95% wyskoku, kolbkę ostudza, dolewa wyskoku aż po znak i silnie razem kłóci. Ciecz przytem zmniejsza swą objętość. Wtedy kolbkę odtyka się, dolewa kilka razy wyskoku po znak i znowu kłóci. (Zmięszana) Ciecz przesącza się po upływie pół godziny. 100 cc przesączu równające się 0·4 g. substancyi podparowywa się w platynowej parownicy, aż do wypędzenia całej ilości wyskoku. Rozczyn wolny od wyskoku mięsza się w kubku szklannym z 50 cc wody i ogrzewa do wrzenia. Poczem do rozczynu dolewa się amoniaku aż do oddziaływania alkalicznego, jednak nie podczas wrzenia, aby uniknąć silnego burzenia się cieczy.

Nadmiar amoniaku wydala się przez gotowanie. (Ciecz) Po ostudzeniu przesącza się, (osad) wymywa gorącą wodą, żarzy i odważa fosforan żelaza + fosforan glinu. Postępując według tej metody oznaczenie całkiem dogodnie przeprowadzić można w przeciągu 1½ do 2 godzin.

Wprowadzenie tego oznaczenia ma nastąpić bezzwłocznie.

5. Miałkość mąki w fosfatowej mące Thomas'a oznacza się według str. ~~150~~.

6. W celu o-z-n-a-c-z-e-n-i-a w-i-l-g-o-c-i w superfosfatach ogrzewa się 10 g próbki przez 3 godziny przy 100° C.; stratę na wadze uważa się jako wilgoć.

7. W celu oznaczenia k-w-a-s-u f-o-s-f-o-r-o-w-e-g-o w mące z kości, guanie rybiem, nawozie z mięsa, surowych fosfatach i całej ilości kwasu fosforowego w superfosfatach rozpuszcza się 5 g. subst. w 50 cc wody królewskiej (składającej się z 3 cz. HCl (c.g. 1·12) i 1 cz. kwasu azotowego (c.g. 1·25) albo gotuje przez pół godziny z 20 cc kwasu azotowego (c.g. 1·42) i 50 cc kwasu siarkowego (c.g. 1·84 (por. Cz. str. ~~89~~).

Uw. Jeżeli używa się, jak M. Märker pierwotnie polecił, d-y-m-i-a-c-e-g-o albo o wyższym c.g. nad 1·42 kwasu azotowego, to przy rozcieńczeniu wodą, nawet wśród oziębiania, następuje taka silna reakcya, że ciecz z wielką gwałtownością wyskakuje z naczynia wyrzucona.

C. Badanie nawozów zawierających azot.

1. Azot znajdujący się pod postacią kwi, mięśni z mięsa i podobnych organicznych ciał oznaczać można według metody Kjeldahl'a albo z wapnem sodowem.

2. Azot z saletry zawarty w mieszaninach można oznaczać za pomocą metody Schlösing'a, Grandeau'a albo Lunge'go, cały azot według Kjeldahl-Godlbauer'a albo też według innej podobnej metody.

Pamiętać należy, że w guanie peruwiańskiem, tak w rozkładowem jakoteż i w surowem azot oznaczać należy według metody Kjeldahl'a Godlbauer'a albo też według innej podobnej metody albo też bez względu na saletrę w niem zawartą.

3. W celu oznaczenia azotu w saletrze trzeba się starać o wynalezienie bezpośredniej metody.

4. Cały azot (oznaczać należy w handlowych solach amonowych) przez przekroplenie z kwasem solnym.

Uzupełnienia.

Następujące uzupełnienia przytaczam jeszcze dodatkowo co do badania szkodliwych nawozów.

1. Oznaczenie kwasu fosforowego według metody molybdenowej.

Na str. 6 powiedziałem: 25 wz. 50 cc. roztworu fosforu wolnego do kwasu krzemowego, zawierającego 0·1–0·2 g P_2O_5 (odp. 0·16–0·32 g $Mg_2P_2O_7$), wlewa się do kubka szklannego, i w razie gdy roztwór nie jest kwaśny do kwasu azotowego, dolewa się najpierwej amoniaku a potem kwasu azotowego itd. Muszę tutaj wyraźnie to podnieść, że z k-w-a-s-n-y-m, HCl zawierającym roztworem ani w ten sposób postępować, ani też go potem strącać nie można przy 80–90° C. (albo na wrzącej T-a-k-n-i w-o-d-n-e-j) za pomocą roztworu molybdenowego, gdyż w tej temperaturze rozkłada się chlorek amonowy z kwasem azotowym na azotan amonowy i kwas solny, powstaje zatem znowu kwas solny wz. woda królewska, która rozpuszczać może osad fosforomolybdenianu amonowego a wz. utrudniać tworzenie się osadu.

Jeżeli roztwór fosforu zawiera HCl (potrzeba zobojętnić) strącać roztworem molybdenowym, to (potrzeba) kilka razy (2–3 r.) wyparować do suchości z kwasem azotowym (roztwór fosforu)

na łaźni wodnej, osad rozpuścić w kwasie azotowym, w razie potrzeby rozczyn przesączyć i dopiero potem strącić ~~go~~ rozczynem molybdenowym.

Przy oznaczaniu kwasu fosforowego w gruncie podałem na str. ~~24~~ według dawniej proponowanego sposobu, aby rozczyn z gruntu zaprawić najpierwej amoniakiem a potem kwasem solnym i dopiero wtenczas strącić rozczynem molybdenowym przy 40-60°C.; ~~trudno jest mianowicie~~ ato dlatego że jest bardzo trudno (rozczyn gruntu przysposobiony za pomocą HCl (zawierający przeważnie chlorek żelaza) rozłożyć przez podparowywanie z kwasem azotowym; ~~także~~ również sądzę, że (przy niższej ciepłocie (40-60°C.) rozkładanie się chlorku amonowego z kwasem azotowym nie jest znów tak wielkie jak przy wyższej ciepłocie, i zdaje się (na podstawie doświadczeń przeprowadzonych na tut. stacyi), że małe ilości kwasu solnego w porównaniu do ilości kwasu azotowego nie przeszkadzają do strącenia kwasu fosforowego rozczynem molybdenowym (np. 2-3 cc. HCl na 20-25 cc. kwasu azotowego przy roztwarzaniu surowego guana peruwiańskiego, str. ~~177~~ N 4).

Gdzie na tem jednak zależy, to w celu strącenia kwasu fosforowego rozczynem molybdenowym przysposobić należy czysty, od chlorków wolny rozczyn za pomocą kwasu azotowego; kwas siarkowy nie przeszkadza strącaniu.

2. Oznaczenie kwasu azotowego według metody redukcyjnej.

W celu uzupełnienia na str. ~~159~~ podanego sposobu do oznaczania kwasu azotowego przez zredukowanie go na amoniak dodam jeszcze, że a) niedawno Th. F. Schmitt zaproponował następującą modyfikacyę do tej metody:

do kolbki Erlenmeyer'a na 750 cc (albo do kolbki na 600 cc, jakiej się używa przy oznaczeniu azotu według Kjeldahl'a, str. ~~150~~) wlewa się 40 cc. kwasu octowego lodowatego i dosypuje 15 g mięszaniny składającej się z równych części pyłu żelaznego i cynkowego; do tej mięszaniny dolewa się wśród silnego kłócenia 50 cc. roztworu saletry (= 0·5 g saletry zatem 50 cc roztworu, który zawiera 10 g saletry w 1 l). Wywięzywanie się wodu trwa przez 15 minut; po upływie tego czasu dosypuje się jeszcze raz 15 g mięszaniny pyłu metalicznego, skłóca, i w razie gdyby mięszanina krzepnąć zaczynała, dolewa się 30 cc wody, w celu przyspieszenia wywięzywania się wodu.

Po upływie 30–40 minut reakcya jest skończona. Poczem mięszaninę przesyca się wodnikiem sodowym, tak, aby nietylko zobojętnić całą ilość kwasu octowego, lecz także aby rozpuścić strącony wodnik cynkowy na wodnik cynkowo-sodowy i przekrapla według str. ~~152~~ do odbieralnika zawierającego miareczkowany kwas siarkowy. Wodnika sodowego (c. g. 1·25 należy dodać co najmniej w ilości 200 cc. lub odpowiednio mniej, jeżeli wodnik ma wyższy ciężar gatunkowy.

Za dodaniem wodnika mięszanina gęstnieje na papkę, która za ogrzaniem staje się ciekłą i nie utrudnia przekraplania. W chwili jednak gdy mięszanina zaczyna wrzeć gaz wywięzuje się nadzwyczaj silnie i tworzy się wielka ilość piany. Należy więc wtenczas płomień zmniejszyć i dopiero ~~wtenczas~~ wtedy go znowu powiększyć, gdy przeminie silne wywięzywanie się gazu gaz zacznie się spokojnie wywięzywać.

Na podstawie kilku doświadczeń przeprowadzonych na tut. stacyi z czystą saletrą, mogę orzec, że wyniki według tej metody otrzymane są dokładne; ta metoda ma

jednak te niedogodności, że potrzeba używać wielkich ilości kwasu octowego i ługu sodowego, jakoteż, że ciecz z chwilą wrzenia silnie się pieni i łatwo może przejść do odbieralnika.

b) K. Ulsch podaje metodę więcej pojedyńczą od powyższej, która polega na tej samej zasadzie a mianowicie na przeprowadzeniu kwasu azotowego w amoniak w gorącym rozczynie zakwaszonym kwasem siarkowym za pomocą zredukowanego żelaza (Ferrum hydrogenio reductum).

Do pół litrowej kolbki o płaskiem dnie (jakiej się używa do oznaczenia azotu według metody Kjeldahl'a) wlewa się 25 cc. wodnego rozczynu soli azotowej, który zawiera co najwyżej 0·5 g azotanu potasowego lub taką samą ilość w równoważnikach innej soli azotowej (zatem 25 cc. z rozczynu zawierającego 10 g saletry potasowej lub 8·0 g saletry sodowej na 500 cc), potem dodaje 10 cc rozc. kwasu siarkowego (c. g. 1·35 (otrzymanego przez zmięszanie około 2 obj. wody z 1 obj. zgęsz. kwasu siarkowego) i 5 g ferrum hydr. reduct. Aby uniknąć straty zawiesza się w szyjce kolby w długi koniec wyciągniętą gruszkowatą kulę, jakiej używa się do nakrycia kolby przy oznaczeniach za pomocą metody Kjeldahl'a – i napełnia ją zimną wodą, w skutek czego zastępuje ona miejsce (~~składnicy~~ chłodnicy) prostopadle ustawionej.

Ciecz miernie się ogrzewa, tak aby gaz żywo a nie gwałtownie się wywięzywał; potem wzmacnia płomień w miarę jak redukcya słabnie, (o tyle ~~tak aby~~) po upływie czterech minut rachując od pierwszej chwili ogrzewania ciecz wrzeć zaczęła jeszcze wśród żywego wywięzywania się gazu, co poznać można łatwo po spadających

kroplach zagęszczonej wody z cieńkiego końca gruszki. Reakcya ~~zostaje~~ jest ukończoną, gdy ciecz utrzymywać się będzie w słabem wrzeniu jeszcze przez pół minuty.

Poczem ciecz rozcieńcza się ~~ją~~ 50 cc wody, przesyca 20 cc ługu sodowego o.g. 1·25 i przekrapla amoniak według str. ~~152~~ do miareczkowanego kwasu siarkowego. Przed przekraplaniem nie potrzeba dodawać cynku; znane urządzenie Ulsch'a, służące do przytrzymania rozpylonej alkalicznej cieczy jest równie zbytecznem. Ponieważ objętość cieczy jest bardzo małą, to cała ilość amoniaku wypędzoną zostaje podczas żywego gotowania w przeciągu 5–7 minut.

Próby porównawcze przeprowadzone na tutejszej stacyi z czystą saletrą sodową i potasową stwierdziły dobroć metody Ulsch'a; metoda ta daje dobre i pewne wyniki jednak przy przestrzeganiu podczas doświadczenia powyżej przytoczonych wskazówek i jeżeli pył żelazny jest dobrze zredukowany. Zasługuje więc na pierwszeństwo przed wszystkiemi innemi metodami z tego względu, że jest pojedyńczą i że do przeprowadzenia jej potrzeba tylko bardzo małych ilości ciał redukcyjnych.

3. Wykrycie zafałszowań w fosfatowej mące Thomas'a.

Fosfatowa mąka Thomas'a w najnowszych czasach fałszowaną bywa przeważnie w Anglii mąką fosfatową „Redonda" i strąconym fosforanem żelaza i fosforanem glinu; również w miejsce fosfatowej mąki Thomas'a sprzedawane są inne mineralne fosfaty np. fosfat „Atlas". Różnicę w składzie chemicznym wyjaśnić mogą następujące liczby; i tak zawierają:

	mąka Thomas'a	fosfat „Redonda"	fosfat „Atlas"
	%	%	%
kwasu fosforowego	17·98	41·22	11·52
kwasu fosforowego rozpuszczalnego w roz. kwasie octowym (1:2 obj. wody) . . .	8·25	ślady	1·33
tlenku żelaza i glinu	17·10	28·72	12·80
wapna	47·58	0·26	17·74
„ rozp. w roz. kwasie octowym . .	37·31	ślady	2·62
wody	0·15	23·94	8·99
ciężar gatunkowy	3·317	2·481	2·551

Fosfat „Redonda" składa się przeważnie z fosforanu glinu, fosfat „Atlas" z fosforanu żelazowego a kwas fosforowy w nich zawarty nie rozpuszcza się zupełnie lub tylko w bardzo małych ilościach w roz. kwasie octowym, podczas gdy w fosfatowej mące Thomas'a połowa całej ilości kwasu fosforowego rozpuszcza się w powyższym kwasie; zupełnie podobnie zachowuje się i wapno. Nie można jednak zapatrywania mąki fosfatowej Thomas'a tego rodzaju fosfatami wykryć przez oznaczenie ilości fosforanu żelaza i fosforanu glinu, ponieważ mąka zawiera także mniejsze lub większe ilości glinu i bardzo wiele połączeń żelazowych. Z tego powodu do mylnych wniosków prowadzić może wytrawianie zakwestyonowanej mąki fosfatowej w kwasie sodowym w celu wykrycia glinu, ponieważ ten nie znajduje się zawsze w fosfatowej mące Thomas'a.

Do stanowczego wykrycia tego rodzaju fosfatów i składów powinno może

oznaczenie

a) i-l-o-ś-c-i w-o-d-y; fosfatowa mąka Thomas'a zawiera tylko ślady, fosfaty zaś do zafałszowania jej służące zawierają znaczne ilości wody, która po większej części zulatnia się już przy 105–110°C. Jeżeli zatem zakwestyonowana mąka utraca kilka odsetek z swego ciężaru po wysuszeniu jej przy 105–110°C., to jest podejrzaną i należy ją jeszcze dalej badać.

b) C-i-ę-ż-a-r g-a-t-u-n-k-o-w-y; fosfaty „Redonda" i „Atlas" równie jak i strąty posiadają znacznie niższy c.g. od fosfatowej mąki Thomas'a, której c.g. leży zazwyczaj pomiędzy 3·00–3·33.

Jeżeli się zatem, w podobny sposób jak przy oznaczeniu mąki rogowej w mące z kości, str. ~~140~~, zakwestyonowane mąki fosfatowe wsypie do cieczy o c.g. 2·6–2·7, to następuje rozdział, fosfatowa mąka Thomas'a opada na dno a lżejsze mineralne fosfaty i strąty zbierają się na powierzchni cieczy i dla tego można je potem odsączyć i dokładniej zbadać. Jeżeli do rozbioru użyje się pewnej odważonej ilości zakwestyonowanej mąki Thomas'a, zbierze część na powierzchni pływającą na sączek i odważy ją po wysuszeniu i miernem wyżarzeniu, to w ten sposób łatwo ~~oznaczyć można~~ wynajdzie w przybliżeniu ilość domieszki.

Według M. Märcker'a najodpowiedniejszą cieczą do tego jest b-r-o-m-o-f-o-r-m, który przy 14·5°C. posiada c.g. 2·775. Można także używać roztworu borowolframianu kadmowego (Cadmium boro-wolframicum), którego c.g. doprowadzić można aż do 3·28, chociaż ~~ta ciecz~~ roztwór tej soli jest do tego celu mniej odpowiednim.

W najszybszy i w najwięcej pojedyńczy sposób można ciężar gatunkowy oznaczyć według sposobu podanego przy cemencie za pomocą piknometru Schumann'a; jednak za pomocą tego

sposobu rozpoznać można ~~jednak~~ tylko 20 i więcej % domieszki fosfatu „Redonda" do mąki Thomas'a, tj. aż do zniżenia się mąki c.g. aż do 3·0 (najniższej granicy dla czystej mąki Thomas'a). Mniejszych zatem domieszek nie można już rozpoznać przez oznaczenie ciężaru gatunkowego.

Badanie paszy.

I. Branie próbki.

Z m-ą-c-z-y-s-t-y-c-h ciał wybiera się próbkę za pomocą kolca z-o-s-y-p-k-o-w-a-t-y-c-h ~~ciał~~ (zaś wprost pewną miarką ~~za pomocą suchego naczynia~~ (filiżanką itp); gdy jest większa ilość worków to, próbki wybiera się z 1/6 cz. worków, ~~a~~ co najmniej jednak z 5 worków; jeżeli zaś jest tylko 5 lub mniej worków, to z każdego worka i z różnych miejsc, jednak nigdy z warstw zewnętrznych.

M-a-k-u-c-h-y (6–10 sztuk) rozbija się na kawałki wielkości orzecha włoskiego, i o ile możności z środka makuchów wybiera się odpowiednią ilość kawałków.

Do rozbioru należy nadesłać najodpowiedniej próbkę = 500 g = 1/2 kg.

II. Oznaczenie tłuszczu i stopnia zjełczenia tłuszczu (por. str. ~~222~~).

D-o r-o-z-p-u-s-z-c-z-e-n-i-a t-ł-u-s-z-c-z-u n-a-l-e-ż-y w-y-ł-ą-c-z-n-i-e u-ż-y-w-a-ć e-t-e-r-u n-i-e-z-a-w-i-e-r-a-j-ą-c-e-g-o a-n-i w-o-d-y a-n-i w-y-s-k-o-k-u. O-d-w-a-ż-o-n-y, p-o-d-p-a-r-o-w-a-n-y w-y-c-i-ą-g e-t-e-r-o-w-y p-o-w-i-n-i-e-n s-i-ę r-o-z-p-u-s-z-c-z-a-ć w e-t-e-r-z-e b-e-z p-o-z-o-s-t-a-w-i-e-n-i-a j-a-k-i-e-j-k-o-l-w-i-e-k r-e-s-z-t-y.

W celu oznaczenia z-j-e-ł-c-z-e-n-i-a wyciąg eterowy wysuszony przez dwie

godziny przy 100°C. obtewa się 25 cc. eteru a po rozpuszczeniu pozostałości dolewa 25 cc. wyskokr. bezw. i kilka kropel wyskokowego roztworu fenolftaleiny i miareczkuje 1/10 norm. Ługiem sodowym aż do trwałego różowego zabarwienia się cieczy.

Od ilości cc użytej przy tem miareczkowaniu, odejmuje się ilość cc. Ługu potrzebną do zabarwienia na różowo zmieszanych razem w równie wysokiej warstwie 25 cc eteru i 25 cc bezw. wyskokru a pozostałą ilość cc Ługu obrachowuje się na kwas tłuszczowy i to na kwas olejowy:

$$\underbrace{C_{18}\,H_{24}\,O_2}_{282}$$

przyczem 1 cc 1/10 norm. Ługu = 0·0282 g kwasu olejowego.

Znaleziona ilość kwasu ~~tłu~~ należy wyrazić w setkach ilo:

1. na 100 cz. oliwnej pasty i

2. na 100 cz. tej ilości tłuszczu; np.

Próba	Ilość tłuszczu %	100 cz. próby zawierają kwasów tłuszczowych %	100 cz. tłuszczu zawierają kwasów tłuszczowych %	Uwagi
		wyraż. jako kwas oleinowy		przed wybrzuszeniem:
Makuchy orzechowe	7·96	0·98	12·31	niesuszone
"	8·12	0·69	8·49	"
"	7·91	1·07	13·43	"
Mąka sojowa	8·99	7·29	81·09	"
"	10·46	6·46	61·76	"
"	10·41	7·05	67·75	"
"	13·85	3·64	50·41	"
"	11·20	5·42	46·97	"
"	11·93	8·04	67·40	suszone
Makuchy palmowe	10·41	1·09	10·47	niesuszone
"	11·60	2·62	22·58	niesuszone
Makuchy palmowe	10·32	1·81	17·54	suszone przez trzy godziny w suszarni wodnej przy 100° C.
Makuchy kokosowe	16·14	5·36	33·20	niesuszone
Łuska	0·74	0·01	1·26	"

Przysposobienie odczynników.

Co do sposobu badania czystości odczynników ~~na czystość~~ odsełam czytelnika do dzieła C. Krauch: „Die Prüfung der Reagentien auf Reinheit." Berlin 1891.

1. Normalny kwas siarkowy wz. normalny kwas solny.

Normalnego kwasu siarkowego używa się zazwyczaj jako normalnego kwasu; kwas siarkowy zawiera w 1 l. 40 g SO_3 albo 49 g H_2SO_4, normalny kwas solny zawiera w 1 l. 36·46 g HCl.

W pierwszej chwili przysposabia się rozczyny, które zawierają tylko w przybliżeniu odpowiednią ilość kwasu. W tym celu albo 52–53 g ch. cz. zgęsz. ang. kwasu siarkowego rozcieńcza się wodą do obj. 1 l, albo przysposabia się mięszaninę o c. g. 1·032 – 1·033 (zawierającą 41–42 g SO_3 na 1 l); do przysposobienia norm. kwasu solnego używa się mięszaniny kwasu solnego z wodą o c. g. 1·018 – 1·019 (zawierającej 37–39 g HCl w 1 l).

W celu dokładnego rozcieńczenia cieczy kwaśnej (według R. Fresenius'a: Anl. zur quant. Analyse. 6 wyd. II tom str. 251) jedną buretę opatrzoną kranem napełnia się odnośną cieczą kwaśną, drugą zaś buretę ługiem sodowym, który w przybliżeniu zawiera normalną ilość tj. 31 g Na_2O w 1 l, odlewa 20 cc kwasu do kubka szklannego zawierającego około 100 cc wody, mięszaninę zabarwia na żółto nastojem koszenilowym, albo na słabo czerwono nastojem lakmusowym i potem dolewa tyle ługu sodowego, aby ciecz zabarwiła się ~~mogła zaczęła przybierać~~ na czerwoną wz. niebieską. Po kilku minutach odczytuje się stan cieczy w obu buretach. W ten

sposób poznaje się więc stosunek ługu sodowego do kwasu.

Poczem dolewa się do buret tak kwasu jak i ługu do pełności, odważa 2 razy po 1·0–1·5 g. ch. cz. węglanu sodowego, wsypuje go oddzielnie do dwóch kolbek na 300 cc i rozpuszcza każdą ilość w 100–150 cc wody.

(Chem. czysty bezwodny węglan sodowy otrzymuje się z handlowego o ile możności zupełnie czystego dwuwęglanu sodowego, który w tym celu uciera się, wsypuje na lejek szklanny, zatkany małym sączkiem z bibuły, ugniata silnie, wyrównywa powierzchnię, nakłada na nią kilka kawałków bibuły, wymywa kilka razy małą ilością zimnej przekroplonej wody, dopóki ciecz odchodząca nie będzie wolną od kwasu siarkowego i chloru. Tak wymytą sól wysusza się i ogrzewa miernie na parownicy platynowej w celu zamienienia dwuwęglanu na bezwodny pojedyńczy węglan sodowy. Poczem proszek mięsza się i przechowuje. Przed odważeniem ogrzewa się miernie odpowiednią ilość przez czas dłuższy w tygielku platynowym i gorący jeszcze proszek wsypuje do ogrzanej, suchej zatyczką opatrzonej rurki szklannej, którą się w suszni przechowuje).

Następnie jednę z kolbek zawierających rozczyn węglanu sodowego ogrzewa się, dodaje nastoju koszenilowego albo lakmusowego i wśród mięszania dolewa z burety w małych ilościach kwasu o tyle, aby ciecz zabarwiła się żółtawo lub czerwonawo-fioletowo.

(Tak zaprawioną ciecz ogrzewa się aż do miernego zawrzenia.) ~~Wtedy ciecz ogrzewa się i przez pewien czas słabo zagotowuje~~. Przyczem ciecz przybiera znowu barwę niebieską, w miarę jak się ulotnia wolny kwas węglowy. Do zagotowanej cieczy dolewa się ponownie kwasu, dopóki ciecz po zagotowaniu nie przy-

bierze wyraźnie barwy żółtej wz. żółto czerwonej i potem ostrożnie z drugiej burety ługu sodowego taką ilość, aby ciecz zaczęła się barwić jasno czerwono wz. niebiesko. Po upływie kilku minut odczytuje się stan cieczy w obu buretach, podług powyżej znalezionego stosunku obrachuwuje z ilości użytego ługu ilość nadmiernie dodanego kwasu, odejmuje ją od ogólnie zużytej ilości kwasu i w ten sposób otrzymuje liczbę, która potrzebną była do zobojętnienia odważonej ilości węglanu sodowego a przez to zarazem dokładną ilość kwasu; 1 równoważnik albo 53·04 g węglanu sodowego odpowiadają 1 równ. kwasu czyli 40 g kwasu siarkowego albo 36·46 g kwasu solnego itd.

Przykład: przyjąwszy, że ~~znaleźliśmy~~ że 20 cc kwasu = 19·5 cc ługu sodowego że do 1·2 g węglanu sodowego potrzeba było 22 cc kwasu a do odmiareczkowania nadmiernie dodanego kwasu 1·2 cc ługu sodowego, a że 20·0 cc kwasu = 19·5 cc ługu sodowego, to 1·2 cc ługu = 1·23 cc kwasu, zatem do zobojętnienia węglanu sodowego potrzeba było 22 − 1·23 = 20·77 cc.

Ta ilość cc zawiera zatem równoważnikową ilość kwasu siarkowego albo solnego odpowiadającą 1·2 g użytego węglanu sodowego, którą obrachuwuje się dla kwasu siarkowego według zrównania:

$$53{\cdot}04 : 40 = 1{\cdot}2 : x \quad \text{czyli} \quad x = 0{\cdot}90497\ g \text{ kwasu siarkowego;}$$

dla kwasu solnego według zrównania:

$$53{\cdot}04 : 36{\cdot}46 = 1{\cdot}2 : x \qquad x = 0{\cdot}80647\ g \text{ kwasu solnego.}$$

Ponieważ 20·77 cc zawierają powyższe ilości, to 1000 cc cieczy zawierać będzie 43·5715 g kwasu siarkowego albo 38·8286 g kwasu solnego.

W ten sam sposób postępuje się z drugą ilością węglanu sodowego i otrzymane wyniki porównywa ją się zupełnie lub prawie zupełnie z sobą zgadzają, co najwidoczniej występuje, gdy otrzymane wyniki obwachuje się na 1 g węglanu sodowego.

Jeżeli w obu oznaczeniach znaleziona ilość kwasu waha się przy 1000 cc o 0·1 g, to z obu oznaczeń przyjmuje się liczbę pośrednią. W razie gdy różnica (w rachunku) jest większa, to (mianowicie należy) oznacza ilość węglanu sodowego.

Z powyższego roztworu kwasowego silniejszego otrzymuje się normalny kwas, jeżeli się go w ten sposób rozcieńczy, żeby w 1000 cc domieszanych przy 17·5° C znajdowała się w gramach wyrażona, jedna liczba równoważnikowa bezwodnego kwasu ($H = 1$).

Jeżeliby w 1000 cc, jak w powyższym przykładzie, znaleziono przy pierwszem oznaczeniu 43·5715 g, przy drugiem zaś 43·6625 g, zatem pośrednio 43·6170 g kwasu siarkowego, to według równania

$$40·00 : 1000 = 43·6170 : X \qquad X = 1090·4$$

każde 1000 cc badanej cieczy kwasnej rozcieńczyć należy do 1090·4 cc. Co uskutecznia się zatem pojedyńczo, jeżeli litrowa kolbę napełni się kwasem o ciepłocie 17·5° C. aż po znak, ciecz przeleje do większej płaszki (suchej) służącej do przechowywania całej ilości i kolbę przepłucze 90·4 cc wody domieszanych za pomocą buretty albo pipety i tę ciecz wleje potem do większej płaszki. Potem potrząsa cieczy z większej płaszki wlewa się (napowrót) do kolby, kolbę (opłukuje) i kwas z kolby wleje (wa) napowrót do płaszki.

b) Ilość kwasu zawartą w silniejszym roztworze kwasowym, można także i

w ten sposób oznaczyć, że 10 wz. 20 cc kwasu siarkowego silnie wodą rozcieńcza, zaprawia amoniakiem, potem kwasem solnym. (W ten sposób zapobiega się, że osad siarkanu barowego nie przechodzi przez sączek). W tym razie jednak tak amoniak jak i kwas solny muszą być chemicznie czyste (cz. nie mogą zawierać kwasu siarkowego, jako też kwas siarkowy nie może zawierać w sobie siarkanów), ciecz przed ogrzaniem zobojętnia się nadmiarem chlorku baru wego – przy badaniu kwasu solnego dolewa się do kwaśnej cieczy kwasu azotowego i strąca ją azotanem srebrowym – i ilość kwasu obrachowuje z siarkanu baru wego wz. chlorku srebrowego. Także i w tym wypadku z kilku zgodnych z sobą prób przyjmuje się liczbę pośrednią.

Jeżeli (wiec) w 20 cc znajdowało się 0·84 g kwasu siarkowego, to 1000 cc zawierają 42 g kwasu. Stąd każde 1000 cc należy rozcieńczyć według równania:

$40 : 1000 = 42 : X \qquad X = 1050$

tj. wodą do 1050 cc.

c) W celu dalszego badania cieczy kwaśnej rozpuszcza się 6·6 g cz. cz. bezw. siarkanu amonowego (o zawartości 21·21% N) w 1 l wody i w 100 cc dobrze wymieszanego roztworu oznacza się amoniak według str. [illegible], przyczem do odbieralnika wlewa się 20 cc kwasu. Powinien wówczas 100 cc roztworu soli amonowej = 0·66 g soli = 0·14 g azotu, to przy tem doświadczeniu, jeżeli sól jest czysta a kwas dokładnie rozcieńczonym, zużywa się dokładnie 10 cc kwasu do połączenia wolnego amoniaku.

Uw. Jeżeli miareczkowane roztwory mają być używane nie tylko do oznaczania azotu, lecz np. do odmiareczkowania czy. kwasów, przyczem ~~[illegible]~~ jak (przy np.) ma-

ilość, kwaszenach, piwie ilość kwasu wyraża się przez ilość użytych cc norm. Tugu, to dobrze jest mieć w zapasie dokładnie ~~25~~ 25 miareczkowane roztwory kwaśne i dopiero według nich rozcieńczać Tugi alkaliczny.

Jeżeli miareczkowany kwas służyć ma przeważnie tylko do oznaczenia azotu i tylko w rzadkich wypadkach do powyższych miareczkowań, to dokładne rozcieńczenie kwasu, (nie ogranicza się nigdy na jednorazowem rozcieńczeniu i odmiareczkowaniu (zabierające wiele czasu) ~~w ten sposób, że~~ można pominąć i) przysposabia ~~się~~ tylko w przybliżeniu normalny roztwór (około 41-43 g SO_3 albo 34-38 g HCl na 1 l) i ilość kwasu ~~otrzymuje się w ilości dokładnie~~ w ilości zawartej dokładnie oznaczyć.

Ług rozcieńcza się ~~potem~~ w przybliżeniu (tyle, aby był 1/4 normalny) ~~do 1/4 N. miareczki~~, odpowiednio do miareczki ~~do~~ kwasu ~~ustawia~~ nastawia się a N-czynnik obrachowuje ~~dokładnie w każdym poszczególnym przypadku~~ dla każdego rodzaju poszczególnego ~~ługu~~ ze znanej ilości kwasu.

Odpowiednio do potrzeby przygotowuje się od razu 10, 20 i więcej litrów miareczkowanego kwasu.

~~Do biurety używa się~~ Kwasy miareczkowane nalewa się do odpowiednich biuret zaopatrzonych u dołu w rurkę boczną (i trzewiczek), połączoną z drugą rurką na trzewiczek służącą, przez które kwas wpływa do biurety, z większego naczynia wyżej postawionego. (Dr. H. Müller [Hildesheim] podał projekt biurety, w której ciecz sama przez się nastawia się na 0, jeżeli znajduje się powyżej tego punktu podziałki.) Jak biurety jako też i flaszki zawierające ~~w których znajduje się~~ większy zapas kwasu zatyka się kauczukowemi zatyczkami, przez które (~~przechodzi~~ wkłada się) i rurki włoskowato wyciągnięte napełnione watą szklaną ~~dla zupełnego pochłonięcia powietrza do wnętrza~~, i w ten sposób zapobiega w pewnym stopniu wyparowywaniu wody. Jeżeli fla-

szka przeznaczona na kwas nie ma drugiego otworu w pobliżu dna, to zatyka się ją czopkiem mającym dwa otwory i przez jeden otwór przeprowadza rurkę lewarka, w drugi zaś wkłada rurkę włoskowatą.

V. Normalny ług.

Jako ługu alkalicznego używa się ługu sodowego albo barowego.

a) Ług sodowy.

Ług sodowy nie może zawierać kwasu w-ę-g-l-o-w-e-g-o. W oczyszczenia celu 850 g albo podwójną ilość tj. 1700 g wodnika sodowego rozpuszcza się w 10 l przekroplonej wody i do rozczynu dolewa tak długo wody wapiennej, dopóki osad lub zmętnienie powstaje.

O wiele lepszym jest sposób podany przez K. Müller'a, polegający mianowicie na dodaniu w nadmiarze wody barowej i później strącaniu nadmiaru wodnika barowego siarkanem sodowym. Ług znajdujący się zaś nad osadem nie powinien ani tworzyć osadu ani mętnieć z kwasem siarkowym. Rozczyn w ten sposób przysposobiony przechowywać należy w naczyniach ochronionych od dostępu powietrza a tylko pewną część z niego rozcieńczyć można na ług normalny.

Z powyższego zgęszczonego ługu, wolnego od kwasu węglowego, przysposabia się w dalszym ciągu ciecz silniejszą o-d normalnej i to za pomocą areometru albo normalnego kwasu, tak aby w 1 l znajdowało się około 32–34 g Na_2O albo aby 18–19·5 cc ługu zobojętniały 20 cc normalnego kwasu.

Jeżeli przyjmiemy, że do 20 cc norm. kwasu potrzeba było 18·6 cc ługu sodowego

to na każde 18·4 cc potrzeba dodać (20 − 18·4 =) 1·6 cc wody, czyli że 1000 cc ługu potrzeba według zrównania:

$$18{\cdot}4 : 20 = 1000 : x \quad (x = 1087)$$

rozcieńczyć do 1087 cc, aby otrzymać ług normalny.

Do rozcieńczenia używać ~~naturalnie~~ należy wody przekroplonej wolnej od kwasu węglowego. Jeżeli woda przekroplona mąci się z wodą barową, to przegotowuje się ją i potem ostudza ~~się~~ w flaszce, przez której zatyczkę przechodzi rurka napełniona kawałkami wapna sodowego albo wodnika potasowego. ~~Przy~~ Do oznaczeń ~~xxx~~ azotu używa się najodpowiedniejszym jest 1/4 norm. ług.

Jeżeli ług służy przeważnie do oznaczeń azotu, to niekoniecznie potrzeba, aby był normalnym wz. 1/4 normalnym. Oszczędza się bardzo wiele czasu, jeżeli przysposabia się tylko w przybliżeniu 1/4 norm. ług, miareczką jego dokładnie oznacza na kwas o znanej ~~uznanej~~ mocy i potem obrachowuje w każdym przypadku tylko czynnik dla azotu.

Buretę opatrzoną boczną rurką u dołu napełnia się ługiem w ten sam sposób co i cieczą kwaśną za pomocą lewarka, tylko buretę i flaszkę zawierającą ciecz zapasową zatyka się rurką napełnioną wapnem sodowem, aby oddalić z powietrza do flaszki wstępującego CO_2 w niem zawarty.

b) Ług barowy.

Jeżeli oznaczenie azotu przeprowadza się według metody z wapnem sodowem — dziś zresztą rzadko używanej, to polecić mogę, aby w takim razie używać ługu barowego, ponieważ tworzący się siarkan barowy ma barwę białą i z sobą zabiera barwiki, w skutek czego

można łatwiej rozpoznać przemianę barwy. Z tego samego powodu jest on też odpowiedniejszym ~~lepszym jest~~ od ługu sodowego przy oznaczeniu ilości kwasu w winie czerwonem albo w silnie zabarwionych sokach roślinnych, w tym razie jeżeli się pierwej jeszcze doda do cieczy badanej pewną ilość kwasu siarkowego miareczkowanego (10 cc), aby zwiększyć ilość siarkanu barowego. Naturalnie że przy obrachowywaniu należy odjąć potem ilość cc ługu barowego odpowiadającą 10 cc kwasu siarkowego.

Także przy oznaczaniu lotnych kwasów w maśle, str. ~~384~~, należy używać ługu barowego. — W tym celu Przysposabia się w przybliżeniu nasycony roztwór przez rozpuszczenie 35 g wodnika barowego na 1 l wody, ewent. z dodatkiem 5 g chlorku amonowego; zatem na 10 l odważa się 350–400 g wodnika itd., wytrawia przez dłuższy czas i przesącza szybko, aby zapobiedz działaniu CO_2, zawartego w powietrzu. Cokolwiek mętną ciecz odstawia się w miejsce spokojne na pewien czas tj. aż do wyjaśnienia się cieczy, czyli aż do osadzenia się na dnie naczynia węglanu barowego. Wyjaśniony ług rozcieńcza się odpowiednio do miareczki kwasu i zabezpiecza starannie od wpływu w powietrzu zawartego kwasu węglowego. Miareczkę cieczy potrzeba jednak sprawdzać co pewien czas i to częściej jeszcze niż przy ługu sodowym.

3. Nastój lakmusowy.

Fr. Mohr podaje następujący sposób do otrzymania czułego nastoju lakmusowego.

Dowolną ilość lakmusu wytrawia się gorącą przekroploną wodą, podparowywa, przesączony roztwór przesyca kwasem octowym, (przyczem wywięzuje się CO_2) i podparowywa znowu do zawiesistości gęstego wyciągu. Masę gęstą wlewa się do flaszki i nalewa na nią

większą ilość 90% wyskoku. W skutek tego strąca się barwik niebieski, podczas gdy barwik czerwony i octan potasowy pozostają w rozczynie. Potem ciecz przesącza się, osad wymywa wyskokiem, barwik rozpuszcza w gorącej wodzie i przesącza. Rozczyn lakmusu przechowywać należy w otwartych, tylko czopkiem z waty zatkanych flaszkach, gdyż ciecz szczelnie zatkana odbarwia się nader szybko.

Wreszcie tak przysposobiony nastój bada się jeszcze w ten sposób, że 100 cc wody zabarwia się na niebiesko, ciecz rozdziela na dwie części i do jednej dodaje minimum jakiegokolwiek rozcieńczonego kwasu, do drugiej zaledwie ślad ługu sodowego. Jeżeli jedna połowa zabarwi się wyraźnie na czerwono, druga wyraźnie na niebiesko, to nastój lakmusowy jest dobrym do użytku. W nim nie może więc przeważać ani kwas ani alkali.

4. Nastój koszenilowy.

Nastój koszenilowy używany jako ukaziciel – polecony przez Luckow'a – przysposabia się w następujący sposób: 6 g dobrej, sproszkowanej koszenili wytrawia się przy zwykłej ciepłocie przez kilkanaście godzin wśród częstego kłócenia w mięszaninie składającej się z 300 cc przekroplonej wody i 200 cc wyskoku i potem przesącza przez szwedzką bibułę. Rozczyn jest bardzo trwałym, jeżeli przechowuje się go w zatkanych flaszkach.

Z kwasami daje żółto-czerwone, z alkaliami fioletowo-karminowe zabarwienie.

Obecność CO_2 w cieczy miareczkowanej nie wpływa tak bardzo, jak przy rozczynie lakmusu. Nie można go jednak używać przy miareczkowaniu cieczy, które zawierają octany, sole żelaza i sole glinowe.

5. Fenolftaleina.

1 cz. fenolftaleiny rozpuścić należy w 30 cz. 95% wyskoku i z tak otrzymanego roztworu dodaje się przed miareczkowaniem 1 lub 2 krople na 100 cc cieczy badanej.

Stałe alkalia zabarwiają ciecz taką na czerwono, barwa ta znika zaś w obec kwasów. Roztwór fenolftaleiny nie nadaje się do miareczkowania cieczy zawierających sole amonowe a zatem i do wszystkich oznaczeń azotu.

6. Kwas rozolowy.

1 część ch. cz. kwasu rozolowego rozpuszcza się w 500 cz. 80% wyskoku i do roztworu dolewa małą ilość wodnika barowego aż do chwili, gdy zacznie występować zabarwienie czerwonawe.

Ciecz ta (za wskaźnicieła służąca) przybiera z kwasami jasno żółtą, z alkaliami piękną różową barwę.

Przy cieczach zawierających amoniak nie można używać kwasu rozolowego jako wskaźnicieła.

Roztwór kwasu rozolowego służy przeważnie do wykrycia w wodzie wolnego kwasu węglowego. W razie obecności w-o-l-n-e-g-o kwasu węglowego otrzymuje się ciecz żółtawą albo bezbarwną; jeżeli kwasu węglowego niema a woda zawiera d-w-u-w-ę-g-l-a-n-y, to ciecz barwi się czerwono. Na 50 cc wody ~~dodaje~~ (dodaje się) około 0·5 cc roztworu kwasu rozolowego.

7. Roztwór uranowy.

Roztwór uranowy przyrządza się z octanu lub z azotanu uranowego. 33–34 g octanu uranowego rozpuszcza się w wodzie do obj. 1 l i roztwór dodawa na kilka

dni w spokojne miejsce, dopóki się nie wydzielą utworzone sole zasadowe; (do roztworu) poczem dodaje się roztw. kwasu octowego, wolnego od ciał przyswędkowych, w stosunku 50–100 g na 500 g soli i nakoniec przesącza.

35–36 g. azotanu uranowego rozpuszcza się w wodzie do obj. 1 l. i dodaje 1/10 cz. z całej ilości soli, zatem 3·5–4·5 g. octanu uranowego (a to) do celu zniszczenia zazwyczaj obecnych małych ilości wolnego kwasu azotowego. W razie większego zapotrzebowania tych roztworów przysposabia się zapas odpowiednio większy z 10–20 krotnej ilości soli uranowych.

Do odpowiedniej miareczki sprowadza się te roztwory albo za pomocą roztworu superfosfatu wolnego od żelaza i glinu, znanego co do mocy, zawierającego np. 16% rozpuszczalnego kwasu fosforowego, albo za pomocą roztworu fosforanu trójwapniowego (7·5 g) rozpuszczonego w odpowiedniej ilości kwasu fosforowego. Roztwór fosforanu powinien zawierać na 1 l najdokładniej 2 g P_2O_5 czyli w 50 cc 0·10 g P_2O_5; jeżeli wolny od żelaza i glinu superfosfat zawiera dokładnie 16% rozp. kwasu fosforowego, to na 1 l roztworu należy odważyć ilość superfosfatu obrachowaną według równania:

$$X : 2·0 = 100 : 16 \qquad X = 12·5 \text{ czyli } 12·5 \text{ g.}$$

Jeżeli superfosfat przysposabia się (w domu) z samego fosforanu trójwapniowego, to oznacza się najpierwej ilość kwasu fosforowego w nim zawartą i rozbawia go potem za pomocą kwasu siarkowego o c. g. 1·53, przyczem rachuje się, że 1 cz. $P_2O_5 = 1·127$ SO_3 albo że 1 cz. $Ca_3(PO_4)_2 = 0·576$ g SO_3; jeżeli fosforan trójwapienny zawiera małe ilości węglanu wapniowego, to na 1 cz. takiej soli dodaje się więcej o 0·8 cz. SO_3.

Ponieważ kwas siarkowy o c.g. 1·530 (= 50° Bé.) przy 15° C. = 51·1% SO_3, to w 2 g znajduje się w przybliżeniu 1 g SO_3.

Oznaczenie ilości kwasu fosforowego przeprowadza się zawsze według metody m-o-l-y-b-d-e-n-o-w-e-j (str. ~~65~~).

Jeżeli podług tej metody przyrządzi się roztwór superfosfatu zawierający dokładnie 0·10 g P_2O_5 na 50 cc, to na tę ilość cieczy przypada dokładnie 20 cc roztworu uranowego, którego 1 cc = 0·005 g P_2O_5.

Jeżeli zaś z roztworu uranowego przyrządzonego według powyższego sposobu użyje się np. kwasu 18·2 cc na 50 cc roztworu superfosfatu zawierającego 0·10 g P_2O_5, to roztwór uranowy należy rozcieńczyć podług równania

X : 1000 = 20·0 : 18·2 X = 1099

tj. 1 litr roztworu należy rozcieńczyć do 1099 cc. Jak rozcieńczono ~~roztwór~~ ciecz będzie się jeszcze raz tj. do 50 cc roztworu fosforanu dolewa się 10 cc roztworu octanu amonowego i na zimno 19·8 cc roztworu uranowego, ogrzewa prawie aż do wrzenia, i jeżeli żelazinek potasowy nie wywołuje żadnej reakcyi, dolewa się pozostałe 0·2 cc roztworu uranowego. Jeżeli przy tem drugiem badaniu ogrzanej próbki zużywa się na 0·10 g P_2O_5 dokładnie 20 cc roztworu uranowego, to ciecz jest dokładnie rozcieńczona; jeżeli zaś reakcya występuje już na dodaniem 19·8 cc, to potrzeba dalej według równania

X : 1000 = 20·0 : 19·8

~~X~~ 1 l ~~roztworu~~ cieczy rozcieńczyć do 1010 cc a po zmieszaniu jeszcze raz zbadać zachowanie

się roztworu względem kwasu fosforowego.

Jeżeli roztwór fosforanu zawiera na 50 cc nie 0·1 g lecz tylko 0·975 g. P_2O_5, to 50 cc takiego roztworu powinny wymagać nie 20 lecz tylko 19·5 cc roztworu uranowego, aby wykazywały dokładnie 0·005 g. Odpowiednio do tego należy obrachować stosunek rozcieńczenia; np: jeżeli 50 cc roztworu kwasu fosforowego wymagają 18·4 cc pierwotnego roztworu uranowego, to potrzeba go rozcieńczyć według równania:

$$X : 1000 = 19{\cdot}5 : 18{\cdot}4.$$

Ponieważ superfosfaty a-m-o-n-o-w-e względem roztworu uranowego zachowują się inaczej od czystych superfosfatów, to należy także zbadać zachowanie się roztworu uranowego względem roztworów kwasu fosforowego zawierających 5% azotu w formie siarczanu amonowego i według tej próby przysposobić roztwór miarowy dla tego rodzaju superfosfatów.

8. Roztwór octanu amonowego albo octanu sodowego.

100 g ch. cz. octanu amonowego i 100 cc lodow. kwasu octowego rozcieńcza się wodą do obj. 1 L; zamiast octanu amonowego można użyć taką samą ilość octanu sodowego. Niekiedy do innych celów używa się roztworu 1 cz. soli w 10 cz. wody bez dodatku kwasu octowego.

9. Roztwór molybdenowy.

150 g molybdenianu amonowego rozpuszcza się w wodzie do obj 1 L i roztwór wlewa do 1 L kwasu azotowego o c.g. 1·2; albo według Wagner-Stützer'a 150 g molybdenianu amonowego rozpuszcza się w możliwie najmniejszej ilości wody, dodaje 400 g octanu amonowego, ciecz rozcieńcza wodą do obj. 1 L i roztwór wlewa potem do 1 L kwasu azotowego o c.g. 1·19.

Zamiast molybdenianu amonowego można wprost 125 g kwasu molybdenowego

rozpuścić w rozcieńczonym (2½ %) amoniaku, tak jednak, aby amoniak nie był w nadmiarze. Poczem dodaje się 400 g azotanu amonowego, ciecz rozcieńcza wodą do obj. 1 l i wlewa do 1 l kwasu azotowego o c. g. 1·19. Rozczyn ten należy przysposobić od razu także w ilości 10–20 l.

W ten sposób przysposobiony rozczyn molybdenowy odstawia się w spokojne, do 35° C. ogrzane miejsce i przesącza, jeżeli utworzył się osad żółty fosforomolybdenianu amonowego.

Osad powstały w rozczynie molybdenowym po upływie kilku tygodni jest żółtą odmianą kwasu molybdenowego.

10. Zgęsz. rozczyn azotanu amonowego.

150 g azotanu amonowego rozpuszcza się w wodzie do obj. 1 l.

11. Rozcieńczony rozczyn molybdenowy (do omywania).

Jeżeli rozczynu molybdenowego używa się do wymywania zamiast rozczynu azotanu amonowego, to 1 cz. powyższego rozczynu ~~rozcieńcza~~ miesza się z 3 cz. wody.

12. Rozc. roz~~czyn~~ twór azotanu amonowego (do omywania).

150 g azotanu amonowego rozpuszcza się w 10 cc kwasu azotowego i w odpowiedniej ilości wody do obj. 1 l.

13. Rozczyn kwasu cytrynowego (do strącania kwasu fosforowego).

500 g kwasu cytrynowego rozpuszcza się w 1 l wody i 20 cc (= 10 g) cieczy kwasu używa do strącenia, przyczem ~~zobojętnia się ją~~ przed dodaniem mieszanki magnezyowej zobojętnia się go ~~z~~ amoniakiem.

M. Märcker (st. dośw. w Halli) używa wprost amoniakalnego rozczynu

kwasu cytrynowego. W tym celu 1500 g kwasu cytrynowego rozpuszcza się w wodzie, do rozczynu dolewa 5000 cc 24% amoniaku i całą ciecz rozcieńcza do obj. 15 l. Z tak przysposobionego rozczynu odmierza się albo 50 cc = 5 g albo 100 cc = 10 g kwasu cytrynowego.

14. Mięszanka magnezyowa.

55 g krystalicznego chlorku magnowego i 70 g chlorku amonowego rozpuszcza się w 1 l 2½% amoniaku (albo w 650 cc wody i w 350 cc 10% amoniaku).

15. Ciecz amoniakalna (do wymywania).

Jest to 2½% ciecz amoniakalna (= 1 cz. 10% amoniaku z 3 cz. wody).

16. Przysposobienie trwałego wodnika miedziowego według Stützer'a.

100 g siarkanu miedziowego rozpuszcza się w 5 l wody i dolewa 2·5 g glyceryny. W rozczynie tym strąca się miedź jako wodnik przez dodanie słabego rozczynu ługu sodowego aż do alkalicznego oddziaływania. Ciecz przesącza się a osad rozszlamuje w wodzie, która na 1 l zawiera 5 g glyceryny. Po ustaniu się osadu ciecz jasną odlewa się, osad jeszcze raz rozrabia z powyższą mięszaniną wody i glyceryny i wreszcie odsącza. Pozostałość na sączku rozrabia się z taką ilością wody, zawierającej 10% glyceryny, aby utworzyła się jednostajna ciecz o tyle gęsta, aby ją można było łatwo do pipety naciągnąć. Tak przysposobioną Przechowuje się ~~ją potem~~ w dobrze zatkanych flaszkach w miejscu zacienionem. Ilość wodnika miedziowego zawartego w tej gęstwie oznacza się przez podparowanie odmierzonej objętości cieczy i wyżarzenie pozostałości.

17. Przysposobienie cieczy trawiącej według Stützer'a.

a) Sok żołądkowy.

Wewnętrzną błonę śluzową, oddzieloną od świeżego, wodą wymytego żołądka wieprzowego kraje się nożyczkami na małe kawałki i ~~w stosunku~~ na każdy żołądek nalewa się 5 l wody i 100 cc kwasu solnego, zawierającego w 100 cc 10 g HCl i dosypuje 2-3 g kwasu salicylowego w celu zapobieżenia zgniliźnie, mięszaninę odstawia na 1-2 dni i przez ten czas często miesza. Poczem ciecz przesącza się najpierwej przez worek flanelowy, potem przez bibułę. Jeżeli ciecz przechowuje się w flaszkach szczelnie zatkanych, to nawet po upływie kilku miesięcy nie utraca nic z swych własności. Należy jednak wytrawiać od razu błony śluzowe z kilku żołądków (np. z 6), ponieważ niekiedy zdarzyć się może, że przy przygotowywaniu cieczy z j-o-d-n-e-g-o żołądka otrzymuje się rozczyn za mało pepsyny zawierający a tem samem ~~słabszy~~ za słaby.

b) Otrzymanie rozczynu pankreatyny.

Pankreatynę wołową przebraną od tłuszczu rozdrabnia się w maszynie, jakiej używa się zazwyczaj do rozdrabniania mięsa, potem miesza z piaskiem i pozostawia na wolnem powietrzu przez 24-36 godzin. ~~Poczem~~ 1000 g rozdrobnionej masy rozrabia się w moździerzu z 3 l wody wapiennej i z 1 l glyceryny o c. g. 1·23, mięszaninę odstawia na 4-6 dni, przez przeciąg tego czasu często miesza, części nierozpuszczalne wyprasowuje, ciecz przesącza najpierwej przez ~~cienki~~ sączek z rzadkiej bibuły, potem ogrzewa przez 2 godziny przy 37-40° C. i ~~potem~~ nakoniec przesącza wprost do flaszek opatrzonych szczelnemi zatyczkami.

Aby zaś ciecz tę trwalszą uczynić, dolewa się do niej po przesączeniu taką ilość chloroformu, aby po silnem skłóceniu mięszaniny, pozostało na dnie cieczy jeszcze kilka kropel chloroformu.

W celu otrzymania alkalicznego ~~rozczyny~~ wyciągu pankreatyny przeznaczonego do właściwego wytrawiania 250 cc powyższej cieczy miesza się z 750 cc rozczynu węglanu sodowego, który w 750 cc zawiera 5 g bezwodnego Na_2CO_3. Mięszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej przy 37–40° C. przez 1–2 godzin, przesącza od tworzących się niekiedy kłaczkowatych mętów i z cieczy tak przygotowanej odmierza 100 cc do właściwego doświadczenia.

Ponieważ ciecz ~~ta~~ tak rozrzedzona ulega bardzo łatwo rozkładowi, dla tego przed każdem doświadczeniem należy ją świeżo przysposobić. Jeżeli wypada przechować ją dłużej nad 24 godzin, to należy dodać do niej jeszcze kilka kropel chloroformu.

18. Przysposobienie rozczynu Fehling'a według Soxhlet'a.

W tym celu chemicznie czysty witryol miedziany przekrystalizuwuje się ~~jeszcze~~ raz w rozcieńczonym kwasie azotowym, potem 3 razy w wodzie, kryształy wysusza pomiędzy bibułą, potem pozostawia je przez 12 godzin na powietrzu i 36·640 g soli rozpuszcza w wodzie do obj. 500 cc.

Rozczyn soli Seignette'a przysposabia się o ile możności za każdym razem w ten sposób, że 173 g winianu sodowo-potasowego rozpuszcza się w 400 cc wody i do rozczynu dolewa 100 cc ługu sodowego, który w 1 l zawiera 516 g wodnika sodowego.

Rozczyny te przechowuje się oddzielnie. Przez zmięszanie równych objętości rozczynu miedziowego i soli Seignette'a otrzymuje się rozczyn Fehling'a.

19. Rozczyn rtęciowy Sachsse'go do strącania wszelkiego rodzaju cukrów.

18 g ch. cz. i suchego jodku rtęciowego — otrzymanego przez strącenie rozczy-

nu sublimatu jodkiem potasowym, wymycie i wysuszenie osadu przy 100° C. — rozpuszcza się w wodzie za pomocą 25 g jodku potasowego, dolewa potem rozczyn składający się z 80 g wodnika potasowego i odpowiedniej ilości wody i ciecz rozcieńcza wodą do 1000 cc. Rozczyn ten zawiera w 1 l 7·9295 g rtęci.

W celu rozpoznania reakcyi końcowej (podczas miareczkowania) używa się najodpowiedniej a-l-k-a-l-i-c-z-n-e-g-o r-o-z-c-z-y-n-u t-l-e-n-k-u c-y-n-a-w-e-g-o, który przysposabia się przez przesycenie rozczynu chlorku cynawego wodnikiem potasowym. Przebieg reakcyi bada się co pewien czas w kilku kroplach, które wyjmuje się pipetą z cieczy i mięsza z rozczynem cynawym. W pierwszej chwili powstaje czarny strąt, potem ciecz brunatnieje a nakoniec nie zmienia barwy, gdy została strącona cała ilość rtęci.

20. Rozczyn rtęciowy podług Knap'a do strącania cukrów.

~~20.~~ 10 g ch. cz. suchego sinku rtęciowego rozpuszcza się w pewnej ilości wody, do rozczynu dolewa 100 cc ługu sodowego (c. g. 1·145 i rozcieńcza ~~go~~ wodą do 1000 cc. Rozczyn taki zawiera w 1 l 7·9365 g rtęci.

W celu rozpoznania końcowej reakcyi używa się kwasu siarkowodowego zakwaszonego kwasem octowym — do tej mięszaniny wpuszcza się parę kropel cieczy miareczkowanej. Metoda centkowania, według której daje się parę kropel cieczy badanej na szwedzką bibułę i (potem na wodną plamę jedną) ~~na nie~~ kroplę siarczku amonowego, jest według zdania Soxhlet'a mniej czułą od powyższej metody. Skoro tylko ciecz nie brunatni się z kwasem siarkowodowym zakwaszonym kwasem octowym, to reakcya jest już ukończoną.

21. Otrzymanie diastazy.

W tym celu Linkner j. podaje w Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen (z r. 1886) następujący przepis:

1 cz. k-i-e-l-o-n-e-g-o słodu jęczmiennego wykrawia się przez 24 godzin w 2-4 cz. 2,0% wyskoku. Wyciąg oddzielony od słodu strąca się podwójną a najwyżej 2½ krotną objętością bezw. wyskoku. (Przy dodaniu większej ilości bezw. wyskoku, strącają się jeszcze zlamowate substancye w małej ilości.) Na poruszeniem cieczy osad wydziela się w żółtawo białych kłaczkach, które szybko opadają na dno. Ciecz stojącą nad osadem należy odlać, osad zlać na sączek, wyskok jak najszybciej pipetą wyssać, pozostałość na sączku przenieść do moździerzyka i rozzlamować z bezw. wyskokiem. Ciecz przesącza się ponownie, osad wymywa bezw. wyskokiem, potem rozrabia z eterem i po wyssaniu eteru wysuszа w próżni nad kwasem siarkowym. Najdokładniejsze oddzielenie osadu za pomocą bezw. wyskoku i eteru jest (bezwarunkowo) konieczne, aby otrzymać diastazę jako puchowy i żółtawo biały ~~proszek~~ i silnie działający proszek.

W celu otrzymania diastazy z słodu p-s-z-e-n-i-c-z-n-e-g-o podaje Linkner j. następujący przepis:

1 kg dobrego rzetelnego słodu pszenicznego rozrabia się z wodą na gęstwę i przesącza przez bibułę po 6-12 godzinnem wykrawianiu, przyczem pozostałość na sączku wymywa się taką ilością wody, aby przesącz równał się objętości wody użytej do wykrawiania.

Do przesączu dolewa się powoli taką ilość bezw. wyskoku, dopóki kłaczkowaty osad nie zacznie dokładnie wydzielać się z cieczy. Potem ciecz przesącza się

i przesącz miesza z 1½ krotną do podwójnej objętości bezw. wyskoku. Osad tworzący się, przytem zbiera się na sączku i w dalszej części postępuje z nim w sposób powyżej podany. — Przez ponowne rozpuszczenie w wodzie i strącenie wyskokiem można osad (diastazę) jeszcze oczyścić. Osad tworzący się podczas pierwszego zmięszania cieczy z wyskokiem, zawiera tylko małe ilości diastazy, równie jak osad, ~~gdy się dodaje większą ilość wyskoku~~ powstający za dodaniem większej ilości wyskoku.

A. Schulte przysposabia diastazę według ostatniego sposobu, z tą tylko różnicą, że pierwszy osad wyprasuwuje zamiast odsączać i do cieczy po wyprasowaniu pozostałej dolewa zaraz bezw. wyskoku.

Jeżeli z-i-e-l-o-n-e-g-o s-ł-o-d-u nie można nabyć, to przysposabia się go w następujący sposób: jęczmień albo pszenicę moczy się przez 24 godzin, namoczone nasienie wsypuje do obszernej szalki, miesza kilka razy przez dzień szczególniej drugiego i trzeciego dnia, skrapia wodą, tak aby ziarna zawsze były wilgotne. Jeżeli korzonki są prawie tak długie lub 1½ razy dłuższe od nasienia, (co zazwyczaj 6-8 dnia następuje), to słód zielony już jest gotowy do przerobienia. Najodpowiedniejszą ciepłotą do kiełkowania jest 15° C.

22. 1/100 norm. roztworu kameleonu i 1/100 norm. roztworu kwasu szczawiowego do oznaczania organicznych substancyj w wodzie.

0·33 (0·32–0·34) g krystalicznego nadmanganianu potasowego rozpuszcza się w 1 l wody przekroplonej — jak równie 0·63 g ch. cz. krystalicznego kwasu szczawiowego w 1 l wody przekroplonej i bada się wzajemny stósunek tych roztworów do siebie. W tym celu wlewa się z burety 10 cc roztworu kwasu szczawiowego do kubka szklannego, rozcieńcza

50 cc ch. cz. wody, dolewa 5 cc rozc. kwasu siarkowego (1 obj. zgęsz. kwasu siarkowego i 3 obj. wody), ogrzewa do 60 °C. i miareczkuje rozczynem kameleonu, aż do zabarwienia się cieczy na różowo trwającego kilka minut. Jeżeli rozczyn kameleonu jest dokładny, to 10 cc rozczynu kameleonu odpowiadają dokładnie 10 cc rozczynu kwasu szczawiowego tz. 10 cc rozczynu zawierającego 6·3 mg kwasu szczawiowego = 3·16 mg nadmanganianu potasowego, (która to ilość kameleonu rozporządza ~~które rozprowadzają~~ 0·8 mg tlenu, potrzebnego do zamienienia 6·3 mg kwasu szczawiowego na kwas węglowy.

W celu zbadania mocy rozczynu postępuje się najodpowiedniej w ten sposób, że 100 cc wody (studziennej lub przekroplonej) gotuje się (dokładnie według str. ~~569~~) w alkalicznym lub kwaśnym rozczynie z 10 cc rozczynu kameleonu, dolewa 10 cc rozczynu kwasu szczawiowego i po rozpuszczeniu się całej ilości tlenku manganezowego odmiareczkuwuje rozczynem kameleonu aż do trwałego słabo różowego zabarwienia się cieczy.

W ten sposób otrzymuje się wodę wolną od ciał organicznych i do niej — w razie potrzeby po ogrzaniu jej ponownie do 50–60 °C. — dolewa 10 cc kwasu szczawiowego i ciecz miareczkuje rozczynem kameleonu aż do trwałego różowego zabarwienia. Jeżeli rozczyn kameleonu jest dokładnie 1/100 normalnym, to ilość użyta obecnie = 10 cc. Jeżeli na 10 cc 1/100 norm. rozczynu kwasu szczawiowego potrzeba dodać zamiast 10 cc np. 9·9 cc albo 10·5 cc. rozczynu kameleonu, to od całej ilości do wody dodanych cc rozczynu kameleonu np: 10 + 4·7 = 14·7 cc należy zamiast 10 odjąć 9·9 wz. 10·5 zatem 14·7 − 9·9 = 4·8 albo, jak w drugim przypadku 14·7 − 10·5 = 4·2 cc, ~~i to~~ (która to ilość cc przypada na organiczne ciała znajdujące się w badanej wodzie.

Przy badaniu przyjmuje się za punkt wyjścia najlepiej normalny rozczyn

kwasu szczawiowego, ponieważ na nim można najwięcej polegać. 1/100 norm. roztworu kwasu szczawiowego ulega jednak szybko rozkładowi a szczególniej w świetle. Najlepiej zatem przechowywać go ~~zatem należy~~ w miejscu z-a-c-i-e-n-i-o-n-e-m i o ile możności często świeżo przysposabiać.

23. Roztwór fosforo-wolframianu sodowego.

120 g fosforanu sodowego i 200 g wolframianu sodowego rozpuszcza się w 1 l wody i do roztworu dolewa 10 cc kwasu azotowego.

24. Klejek skrobi z jodkiem cynkowym i zwykły klejek skrobiowy.

a) Klejek skrobiowy z jodkiem cynkowym.

4 g skrobi rozrabia się w moździerzyku z małą ilością wody i ~~nalewa~~ mleczną ciecz wśród mięszania wlewa ~~się~~ do gotującego się roztworu ~~składającego się z~~ 20 g czystego chlorku cynkowego ~~i z~~ w 100 cc przekroplonej wody. Mięszaninę gotuje się, dopóki skrobia nie rozpuści się i ciecz nie wyjaśni ~~się~~ zupełnie, przyczem wyparowaną wodę ~~dolewa się przekroplonej w~~ uzupełnia się wodą przekroploną ~~miejsce wyparowanej wody~~. Poczem ciecz rozcieńcza się przekroploną wodą, dodaje 2 g czystego i suchego jodku cynkowego, mięszaninę rozcieńcza do 1 l i przesącza. Czystą ciecz przechowuje się w szczelnie zatkanej flaszce; roztwór ten nie powinien się barwić na niebiesko, po rozcieńczeniu go 50 krotną objętością wody przekroplonej i po zakwaszeniu roztw. kwasem siarkowym.

b) Zwykły klejek skrobiowy.

Pewną część skrobi rozrabia się z małą ilością zimnej wody i na mięszaninę nalewa się 100 krotny ciężar wrzącej wody. W ten sposób otrzymany rzadki klejek wlewa się

do wysokiego cylindra, pozostawia ciecz tak długo w nim, dopóki ciała nierozpuszczalne nie opadną na dno, wreszcie wyjaśnioną ciecz zlewa i używa do doświadczenia albo wprost albo dopiero po przesączeniu.

W takim jednak rozczynie skrobia opada na dno w krótkim czasie a sam rozczyn szybko się rozkłada; przed użyciem należy więc ciecz skłócić lub rozczyn na nowo przysposobić.

S-ó-l k-u-c-h-e-n-n-a podobnie jak i chlorek cynkowy zapobiegają rozkładowi klejku skrobi; sól kuchenna ma zaś tę zaletę, że zachowuje się zupełnie obojętnie prawie w wszystkich wypadkach, gdzie się używa klejku skrobiowego. W tym celu w świeżo zagotowanym rozczynie skrobi rozpuszcza się sól aż do nasycenia rozczynu, ciecz wlewa się do małych (na 100–150 cc) flaszeczek i przechowuje w piwnicy.

25. Odczynnik Nessler'a.

50 g jodku potasowego rozpuszcza się w 50 cc gorącej wody przekroplonej i do rozczynu dolewa zgęsz. rozczynu chlorku rtęciowego, dopóki się już więcej nie rozpuszcza czerwony osad skutkiem zmięszania utworzony; do tego potrzeba około 25 g chlorku rtęciowego. Poczem ciecz przesącza się, mięsza z rozczynem 150 g wodnika potasowego w 300 cc wody, mięszaninę rozcieńcza do 1 l, dolewa jeszcze do niej małą ilość (około 5 cc) rozczynu chlorku rtęciowego, pozostawia przez pewien czas w spokojnem miejscu i ciecz czystą zlewa z nad osadu. Tak otrzymany rozczyn przechowywać należy w dobrze zatkanych flaszeczkach. Jeżeli po dłuższem przechowywaniu utworzy się jeszcze osad, to ilość cieczy potrzebną do doświadczenia ściąga się z nad osadu za pomocą pipety.

26. Rozczyn mydła do oznaczenia twardości wody.

150 g plastru ołowiowego roztapia się na łaźni wodnej i mięsza dokładnie na

jednostajną masę z 40 g węglanu potasowego. Mieszaninę wystawia się silnym wyskokiem, pozostawia przez pewien czas, dopóki się osad nie odstoi, przesącza, z przesączu odkwasza wyskok a pozostałe mydło suszy się na łaźni wodnej.

Wielu przysposobienia roztworu 20 g (rozpuszcza się w 1000 cz. rozcieńczonego wyskoku o 56 % obj. Z miareczkę roztworu sprowadza się albo na chlorek baryowy (według Clark'a) albo na roztwór gipsowy (według Rochenhausena).

0·523 g ch. cz. chlorku baryowego ($BaCl_2 + 2H_2O$) rozpuszcza się w wodzie przegotowanej do obj 1 L, 100 cc tego roztworu (odp. 12 mg wapna albo 12° Award.) wlewa się do flaszeczki opatrzonej zatyczką i lak długo dolewa z biurety roztworu mydlanego, dopóki nie powstanie charakterystyczna piana. Jeżeli roztwór jest odpowiednio rozcieńczony, to zużywa się dokładnie 45 cc. Jeżeli do otworzenia piany zużywa się mniejszej ilości roztworu, to należy go odpowiednio rozcieńczyć; przypuściwszy (że potrzeba było dodać tylko 20 cc, to każde 20 obj. roztworu mydlanego potrzeba rozcieńczyć 25 obj. wyskoku o 56 % obj. Ciecz w ten sposób ~~otrzymaną~~ bada się jeszcze raz czy jest odpowiednio rozcieńczona.

Aby roztwór mydlany rozcieńczyć odpowiednio do r-o-z-c-i-e-ń-c-z-e-n-i-a g-i-p-s-o-w-e-g-o, przysposabia się dokładnie przy 14 °C. albo dokładnie przy 20 °C. nasycony roztwór gipsowy; z pierwszego roztworu odmierza się 145 cc, z drugiego (porcji) tj. 20 °C. nasyconego 142 i rozcieńcza do obj. 1 L; 100 cc rozcieńczonej cieczy zawierają dokładnie ilość gipsu odpowiadającą 0·012 g CaO = 12 stopniom twardości. Roztwór mydlany rozcieńcza się według sposobu powyżej podanego.

27. Kwas siarkowy rozcieńczony.

1 obj. cz. wag. czystego kwasu siarkowego wlewa się cienkim strumieniem wśród mieszania do 3 obj. wody.

28. Ług potasowy i ług sodowy.

10 cz. wodnika sodowego wz. wodnika potasowego na 100 cz. wody.

29. Mleko wapienne i woda wapienna.

100 g palonego wapna gasi się i potem dolewa wody aż do obj. 1000 cc; uzyskana w ten sposób mieszanina zowie się mlekiem wapiennem, ciecz zaś czysta znajdująca się nad osadem jest wodą wapienną.

30. Woda ~~królewska~~ królewska.

1 cz. cz. wag. kwasu azotowego,

3–4 cz. cz. wag. kwasu solnego.

31. Roztwór węglanu sodowego.

5 cz. cz. wag. krysz. węglanu sodowego,

100 cz. wody.

32. Roztwór węglanu amonowego.

1 cz. cz. wag. węglanu amonowego,

4 cz. wody,

1 cz. amoniaku o c. g. 0·96.

33. Roztwór chlorku amonowego.

1 cz. ch. cz. chlorku amonowego,

8 cz. wody.

34. Rozczyn szczawianu amonowego.

1 cz. ch. cz. kryst. szczawianu amonowego,

25 cz. wody.

35. Rozczyn chlorku barowego.

1 cz. ch. cz. chlorku barowego,

10 cz. wody.

36. Ocet ołowiowy.

600 g octanu ołowiowego i 200 g tlenku ołowiowego stapia się na łaźni wodnej i rozpuszcza w 2 l wody. Mięszaninę odstawia się w ciepłe miejsce na 12 godzin, przez ten czas często kłóci, potem przesącza i ciecz przesączoną przechowuje w flaszkach szczelnie zatkanych.

37. Rozczyn azotanu srebrowego.

1 cz. ch. cz. topionego azotanu srebrowego,

20 cz. wody.

(Co do otrzymania azotanu srebrowego por. poniżej: przerobienie odpadków srebrowych).

40. Rozczyn żelasinku potasowego czerwonego.

1 cz. żelasinku potasowego czerwonego,

12 cz. wody.

41. Rozczyn żelasinku potasowego żółtego.

1 cz. soli,
12 cz. wody.

42. Roztwór chlorku wapniowego.

1 cz. soli,
5 cz. wody.

43. Roztwór siarczanu potasowego.

1 cz. siarczanu potasowego,
10 cz. wody.

44. Roztwór chlorku żelazowego

1 cz. chlorku żelazowego,
10 cz. wody.

45. Roztwór octanu ołowiowego.

1 cz. octanu ołowiowego,
10 cz. wody.

46. Roztwór octanu srebrowego.

1 cz. octanu srebrowego,
10 cz. wody.

47. Obojętny cytrynian amonowy.

250 g cytrynianu amonowego rozpuszcza się w wodzie, obojętnia Roztworze amoniakiem i rozcieńcza do obj. 1 l.

48. Roztwór difenylaminy.

2 g ch. cz. difenylaminy (p. topl. 54° C.) rozpuszcza się w 20 cc roz. kwa-

su siarkowego (1 obj. zgęsz. kwasu siarkowego i 3 obj. wody) i ciecz rozcieńcza się do 100 cc. zgęsz. kwasem siarkowym.

W celu wykrycia kwasu azotowego w mleku należy według Mösslinger'a używać rozczynu mniej zgęszczonego a mianowicie 20 mg difenglaminy na 100 cc roze. kwasu siarkowego.

49. Rozczyn metafenylendiaminy.

5 g ch. cz. metafenylendiaminy (o p. topl. 63° C.) rozpuszcza się w wodzie zakwaszonej roze. kwasem siarkowym aż do wyraźnego kwaśnego oddziaływania i otrzymaną ciecz rozcieńcza wodą przekroploną do obj. 1 l. Jeżeli rozczyn jest zabarwiony, to przed użyciem (badanie na kwas azotawy) odbarwia się go za pomocą wyżarzonego węgla zwierzęcego.

50. Rozczyn indychtu do wykrywania kwasu azotowego.

1 cz. ch. czystej najdokładniej sproszkowanej indigotyny (indychtu) wsypuje się częściowo wśród mięszania z tą ostrożnością, aby się ciecz nie ogrzała do 6 cz. dymiącego kwasu siarkowego; jeżeli reakcya jest za silną, to do mięszaniny dolewa się małą ilość zgęsz. kwasu siarkowego i studzi przez wstawienie naczynia do zimnej wody. Po wsypaniu całej ilości indigotyny pozostawia się mięszaninę przez pewien czas w spokoju, potem wlewa ją do 40 krotnej obj. wody i przesącza. Jeżeli rozczyn indychtu służyć ma do ilościowego oznaczenia kwasu azotowego, to ~~obrachuwuje~~ bierze się 1 g indigotyny na 1 l wody i roztwór o tyle rozcieńcza, aby 5 cc rozczynu indychtu zabarwiały jeszcze na niebiesko-zielono 5 cc rozczynu azotanu potasowego (0·0962 g KNO_3 na 1 l) zmięszanego z 5 cc zgęsz. kwasu siarkowego.

5 cc (roztworu indykatorowego) odpowiadać będą 60 mg kwasu azotowego (HNO_3).

51. Odczynnik Millon'a.

1 cz. rtęci rozpuszcza się początkowo na zimno, potem na gorąco w 2 cz. kwasu azotowego o c.g. 1'42. Do rozpuszczenia dolewa się na 1 obj. roztworu 2 obj. wody, przestawia w spokoju przez kilka godzin i ciecz klarowną z nad osadu przechowuje w flaszce opatrzonej natyczką szklaną.

Działanie odczynnika Millon'a polega na tem, że roztwór zawiera równocześnie kwas azotowy; dla tego w razie potrzeby przy wykrywaniu białka dodaje się do niego małą ilość azotynu potasowego.

Przyrządzenie cieczy odczynnikowych według Blochmann'a.

Ponieważ stopień rozcieńczenia wz. rozcieńczenia powyżej podanych odczynników jest całkiem dowolny, proponuje więc R. Blochmann, aby stopień rozcieńczenia zastósować do stosunków stechiometrycznych i używać jako odczynników roztworów normalnych, podwójnie normalnych i półnormalnych a mianowicie:

jako p-o-d-w-ó-j-n-i-e n-o-r-m-a-l-n-e: rozcieńczone kwasy, roztwory alkaliów, soli amonowych i soli srebrowych z wyjątkiem fosforanu dwusrebrowego,

jako p-ó-ł-n-o-r-m-a-l-n-e: roztwory metali szlachetnych (wł. i chlorku rtęciowego) i azotanu baryowego,

jako n-o-r-m-a-l-n-e: pozostałe (inne) odczynniki.

Przez ten stopień rozcieńczenia dochodzi się do tego, że równe objętości rozmaj-

tych odczynników odpowiadają sobie wzajemnie, albo przynajmniej stoją do siebie w prostym stosunku, co ułatwia pracę i zapobiega nadmiernemu zużywaniu odczynnikowych cieczy. ~~Powieść~~ Również z użytej ilości odczynnika można łatwo ocenić stosunek ilościowy, w jakim znajdują się pojedyńcze składniki badanego roztworu.

Z odczynników zaś, które nie rozpuszczają się w wodzie w normalnych ilościach, przysposabia się tylko nasycone roztwory przy zwykłej ciepłocie i nadaje się im nazwę wody np. wody wapiennej, wody bromowej itp. Tylko „woda królewska" stanowi wyjątek, jest bowiem mięszaniną 1 obj. zgęsz. kwasu azotowego i 3 obj. zgęsz. kwasu solnego, którą też przysposabia się tylko w razie potrzeby.

Roztwory tych odczynników, które posiadają własności utleniające lub odtleniające przysposabiać należy w tym stosunku, aby 1 l roztworu (1/2 =) mógł oddać lub przyjąć w swój skład 8 g tlenu.

Zgęszczone kwasy powinny być albo bezwodne (zgęsz. kwas siarkowy) albo nasycone (zgęsz. kwas solny). Za zgęsz. kwas azotowy uważa się mięszaninę równych ciężarów bezw. kwasu i wody.

W dalszym ciągu podaję ilości ciężarowe ~~jakich używać należy przy~~ Na najważniejszych odczynników.

1. Zgęszczone kwasy.

	C. g.	Cięż. %	
Zgęsz. kwas solny	1·160	31·8	około 10 krotnie norm.
Zgęsz. kwas azotowy	1·305	48·1	około 10 krotnie norm.
Zgęsz. kwas siarkowy	1·840	96·0	około 10 krotnie norm.

2. Normalne roztwory.

a) Podwójnie normalne.

(1 L zawiera 2 drobiny równoważnikowe chem. połączenia w gramach).

Kwasy.

	c. g.	Ciez. %		1 L zawiera:
Kwas solny	1·034	7·1	$2\,HCl$	= 73 g
Kwas azotowy	1·070	11·8	$2\,HNO_3$	= 126 g
Kwas siarkowy	1·063	9·2	$2\,\frac{H_2SO_4}{2}$	= 98 g
Kwas octowy	1·014	11·8	$2\,H_4O_2$	= 120 g
Kwas szczawiowy	1·042	12·3	$2\,\frac{C_2H_2O_4 + 2\,aq}{2}$	= 126 g
Kwas winowy	1·066	14·1	$2\,\frac{C_2H_6O_6}{2}$	= 150 g

Alkalia.

Ług potasowy	1·085	10·3	$2\,KHO$	= 112 g
Ług sodowy	1·084	7·4	$2\,NaHO$	= 80 g
Amoniak	0·985	3·5	$2\,NH_3$	= 34 g

Sole.

Siarczek amonowy×)	1·00	6·8	$2\,\frac{(NH_4)_2S}{2}$	= 68 g

×) Do pół litra amoniaku wprowadza się kwas siarkowodorowy gazowy, aż do nasycenia i ciecz miesza potem z 0·5 L amoniaku (c. g. 0·985). Roztwór ten bezbarwieje w krótkim czasie w skutek utworzenia się wielokrotnych siarczków.

	C.g.	Cięż. %		1 L zawiera
Chlorek amonowy	1·032	10·4	$2NH_4Cl$	= 107 g
Węglan amonowy x)	1·025	9·4	$\frac{2(NH_4)_2CO_3}{2}$	= 96 g
Węglan sodowy	1·105	9·6	$\frac{2Na_2CO_3}{2}$	= 106 g
Octan sodowy	1·080	25·2	$2NaC_2H_3O_2, 3aq$	= 272 g

b) Normalne.

(1 L zawiera 1 drob. równ. soli w gramach).

	C.g.	Cięż. %		1 L zawiera
Fosforan dwusodowy xx)	1·048	11·4	$\frac{Na_2HPO_4, 12aq}{3}$	= 119·2 g
Siarkan magnowy	1·059	11·6	$\frac{MgSO_4, 7aq}{2}$	= 123·0 g
Chlorek barowy	1·088	11·2	$\frac{BaCl_2, 2aq}{2}$	= 122·0 g

x) 80 g handlowego (półtora) węglanu amonowego i 1/3 litra amoniaku (c.g. 0·985) rozpuszcza się w wodzie do obj. 1 L.

xx) Drob. równ. wyodrębniona jest na kwas fosforowy.

	c. g.	Ciężar %		1 L. zawiera:
Chlorek wapniowy	1·043.	10·5	$\frac{CaCl_2, 6aq}{2}$	= 109·5 g
Chlorek żelazowy	1·038	5·2	$\frac{Fe_2Cl_6}{6}$	= 54·2 g
Octan ołowiowy	1·118	16·9	$\frac{Pb(C_2H_3O_2)_2, 3aq}{2}$	= 189·5 g
Siarczan miedziowy	1·075	11·6	$\frac{CuSO_4, 5aq}{2}$	= 124·8 g
Jodek potasowy	1·120	14·8	KJ	= 166·0 g
Chromian potasowy	1·075	9·0	$\frac{K_2CrO_4}{2}$	= 94·2 g
Żółty żelaznek potasowy	1·060	10·0	$\frac{K_4FeCy_6, 3aq}{4}$	= 105·5 g

c) Półnormalne.

(1 L zawiera ½ dwob. równ. soli w gramach.)

	Ciężar %		1 L zawiera:
Chlorek platynowy	9·5	$\frac{1}{2}\frac{PtCl_4, 2HCl}{2}$	= 102·3 g ×)
Azotan srebrowy	8·0	$\frac{1}{2} AgNO_3$	= 85·0 g ××)

×) Odpowiada około 50 g Pt.

××) Odpowiada około 50 g Ag.

	Ciężk. %		1 L. zawiera:
Chlorek rtęciowy	6·4	$\frac{1/2\ HgCl_2}{2}$	= 67·5 g
Azotan barowy	6·2	$\frac{1/2\ Ba(NO_3)_2}{2}$	= 65·2 g

3. Odczynniki utleniające i redukujące.
(1 L = 1/2 O = 8 g Metu.)

	Ciężk. %		1 L zawiera:
Dwuchromian potasowy	4·7.	$\frac{1/2\ K_2Cr_2O_7}{6}$	= 49·2 g
Podchloryn sodowy	3·7 ×)	$\frac{NaClO}{2}$	= 37·2 g
Azotyn potasowy	4·2	$\frac{1/2\ KNO_2}{2}$	= 42·5 g
Chlorek cynowy	10·5	$\frac{SnCl_2\ 2aq}{2}$	= 117·5 g

4. Nasycone roztwory (= wody).

	Ciężk. %		
Woda nasycona kwasem siarkowodorowym około	0·48	H_2S	około 1/4 normalna.
Woda barytowa	" 3·2	$Ba(OH)_2$	" 2/5 "
Woda wapienna	" 0·7	$Ca(OH)_2$	" 1/2 2 "

			Cięż. %			
Woda gipsowa	"	0·2	$CaSO_4$	około	1/33	normalna
Woda bromowa	"	3·2	Br	"	2/5	"
Roztwór jodowy x)	"	4·5	J	"	2/3	"

x) 50 g jodu i 75 g jodku potasowego rozpuszcza się w 50 cc wody i potem rozcieńcza do obj. 1 l; otrzymany roztwór ma c. g. = 1·10, który zawiera 4·5% cięż. jodu i ma taką samą wartość co nasycona woda bromowa.

Przerobienie niektórych osadów.

---

1. Osady zawierające platynę.

Chlorek platynowo-potasowy, chlorek platynowo-amonowy strącony za pomocą chlorku amonowego ~~w osadach~~ z cieczy (używanych do opłókiwania osadów, równie jak i odsączoną platynę zwilża się wodą, miesza dokładnie mniej więcej z równą ilością kwasu szczawiowego i mięszaninę wysusza. Suchą masę wyżarza się przez czas dłuższy w mufli albo w tygielku porcelanowym. Platynę zredukowaną za pomocą kwasu szczawiowego wygotowuje się kilka razy dokładnie w wodzie przekroplonej i wymywa aż do zniknięcia oddziaływania chlorowego. Poczem gotuje się ją z wodą zawierającą 1/3 cz. HCl (jeżeli osad zawiera równocześnie i srebro, to należy go wygotować najpierwej z samym kwasem azotowym), potem raz z czystym kwasem solnym, dwa razy z wodą przekroploną i nakoniec czerń platynową zbiera ~~się~~ na sączku, wymywa i suszy ~~potem~~ wreszcie (przy ciepłocie pokojowej.

Tak ~~oczyszczoną~~ oczyszczoną czerń platynową rozpuszcza się w wodzie królewskiej, składającej się z 5 cz. kwasu solnego i 1 cz. kwasu azotowego jednak w ten sposób, że czerń platynową umieszcza się w obszernej parownicy porcelanowej, nalewa na nią odpow. ilość kwasu solnego, ogrzewa na łaźni wodnej i częściowo dolewa kwas azotowy. Roztwór przestudzony przesącza się przez szwedzką bibułę, przesącz podparowywa w parownicy porcelanowej na łaźni wodnej tak długo, dopóki ścinać się nie

będzie próbka wyjęta na przeciąg schłodzonym. Wtedy dolewa się ostrożnie kilka razy po małej ilości kwasu solnego, podparowywa ponownie i tak długo z kwasem solnym, dopóki cała ilość kwasu azotowego nie zostanie wydalona.

Potem pozostałość podparowywa się jeszcze 2 razy z przekroplona wodą, aby wydalić nadmiar kwasu solnego.

Przy ostatniem podparowywaniu ciecz nie powinna mieć woni ani chloru ani kwasu solnego. Chlorek platynowy stężały na krystaliczną masę cynowo-brunatną rozpuszcza się w 2 cz. wody i przesącza jeszcze raz przez szczelną bibułę.

Badanie: 1 g chlorku platynowego powinien się zupełnie czysto rozpuszczać w 10 cc bezw. wyskoku; 1 g soli wyżarza się silnie, pozostały metal wystawia się w rozcieńczonym kwasie azotowym (5 cc kwasu azotowego o c. g. 1·20 i 20 cc wody) przez pół godziny na łaźni wodnej, przesącza, przesącz podparowywa i wyżarza a pozostałość nie powinna wynosić więcej nad 4–5 mg.

V. Osady zawierające srebro.

Ciecz czysta znajdująca się nad osadem dolewa się o ile możności a pozostały chlorek srebrowy wymywa ~~się~~ gorącą wodą. Potem osad rozrabia się z wodą na szalce porcelanowej, dodaje w nadmiarze czystego alkali, ogrzewa do wrzenia i po pewien czas wrzuca małe kawałeczki cukru gronowego. Skutkiem tego chlorek srebrowy zredukowanym zostaje na metaliczne srebro, które osiada na dnie parownicy jako ciężka, ziarnista, szara masa. Przy tem postrzega zwracać uwa-

ge na to, aby ciecz oddziaływała nawsze alkalicznie.

Po zupełnem wydzieleniu chlorku srebrowego osad wymywa się na parowniczy gorącą wodą i małą część osadu bada się na pomocą czystego (wolnego od chloru) kwasu azotowego; jeżeli przytem roztwór nie jest czystym, lecz pozostaje jeszcze część nierozłożonego chlorku srebrowego, to redukcya nie była dokładną i osad potrzeba jeszcze raz stopować z alkali i z cukrem gronowym. Czyste, dokładnie wymyte srebro można potem rozpuścić w kwasie azotowym nie zbyt mocnym, potem wodą rozcieńczyć i podparować do krystalizacyi na szalce porcelanowej. Otrzymane kryształy należy przez przekrystalizowanie oczyścić.

Albo też wymyte metaliczne srebro wysusza się, odważa, miesza roztworem boraksu i azotanu ~~srebrowego~~ potasowego (5% wyżarzonego boraksu i 0·5% azotanu potasowego do nośnie do całego ciężaru srebra) i mieszaninę suszy ponownie. Tak przysposobione srebro nasypuje się w małych ilościach do otworu wydrążonego w kawałku kamienia wapiennego i stapia przy pomocy miecha. Stop wrzuca się na parowniczkę napełnioną wodą, której dno wytłoczone jest bibułą (aby zapobiedz przyczepianiu się srebra do dna parowniczki.) Następnie gotuje się srebro w bardzo rozcieńczonym kwasie siarkowym, suszy i przerabia jak powyżej na azotan srebrowy.

3. Osady zawierające uw.

Do przerobienia osadów tych nadaje się najlepiej metoda Reichardt'a zmodyfikowana przez Laube'go

Osady otrzymane przy miareczkowaniu kwasu fosforowego odbiera się od czystej ponad niemi znajdującej się cieczy na pomocą sączka a gęstwę ogrzewa się albo przez wprowadzenie

do niej pary wodnej albo w żelaznym kociołku bezpośrednio nad ogniem; poczem dodaje się krystalicznego węglanu sodowego, dopóki osad prawie w całości się nie rozpuści. Osad składający się z nierozpuszczalnego fosforanu glinowego i żelazowego odrącza się a do oziębionej cieczy dolewa się tyle amoniaku, że ciecz silnie woń jego wydziela, potem tak długo mięszaniny składającej się z równych części siarkanu amonowego i siarkanu magnowego, dopóki cała ilość kwasu fosforowego nie wydzieli się jako fosforan magnowo-amonowy. Ciecz wyjaśnioną ściąga się lewarkiem po upływie 12 godzin. Pozostały osad wymywa się kilka razy wodą zawierającą amoniak; wody użyte do opłukiwania osadu przesącza się, wreszcie na ostatku osad wlewa się na ten sam sączek. Ciecze alkaliczne razem zmięszane wlewa się do odpowiedniego naczynia (tak, aby naczynie do połowy napełnić), zobojętnia kwasem solnym albo siarkowym i gotuje w celu wydalenia rozpuszczonego w cieczy kwasu węglowego. Poczem w cieczy wrzącej strąca się ur wodnikiem amonowym jako tlenek urowo-amonowy. Powstały osad wymywa się początkowo w tem samem naczyniu gorącą wodą, ~~poczem~~ do następnej zaś wody do opłókiwania używanej, ~~należy~~ dodaje ~~małą~~ ilość soli amonowej, ponieważ w przeciwnym razie osad niedokładnie opada na dno.

Po ukończeniu wymywania osad rozpuszcza się w nadmiarze kwasu azotowego, w tym razie, jeżeli otrzymać chcemy azotan urowy. Kryształy wydzielone z roztworu podparowanego zbiera się na sączku i oblewa małą ilością zimnej wody. W ten sposób otrzymana sól jest chemicznie czystą, czasem jednak zawiera jeszcze ślady chloru, kwasu siarkowego i amoniaku. Amoniak i inne zanieczyszczenia znajdują się w ługu pokrystalicznym, który najlepiej jest przechować do następnego przerobienia.

4. Pozostałości zawierające molybden.

P. Wagner poleca w tym celu następujący sposób:

kwaśne ciecze zawierające molybden, równie jak i amoniakalne przesącze przechowuje się w flaszkach. W celu przerobienia podparowywa się ciecz kwaśną, lewarkiem z nad osadu ściągniętą do małej objętości (10 l pierwotnej cieczy do 1·5 l). Przyczem prawie cała ilość kwasu molybdenowego wydziela się w kryształach na ścianie parownicy. (Dla tego też nie można podparowywać cieczy bezpośrednio nad ogniem albo na łaźni piaskowej, bo ~~przy tem~~ bardzo łatwo może pęknąć parownica). Po ostudzeniu parownicy zlewa się ług, powłokę kwasu molybdenowego przyczepioną do ścian parownicy opłukuje ~~się~~ małą ilością wody, którą zlewa się potem do flaszki, do przechowywania służącej, parownicę ustawia ponownie na łaźni wodnej, i wlewa na nią ciecz amoniakalną, w której natychmiast rozpuszcza się cała ilość kwasu molybdenowego. Ciecz podparowywa się w stósunku powyżej podanym i potem jeszcze gorącą przesącza na inną parownicę przez fałdowany sączek i odstawia na kilka dni.

Poczem ług pokrystaliczny odlewa się od wykrystalizowanego molybdenianu amonowego, kryształy opłukuje małą ilością wody, wodę zlewa do ługu pokrystalicznego i sól oczyszcza przez przekrystalizowanie.

Ług pokrystaliczny podparowywa się do 0·5 l, odstawia do krystalizacyi, ług pokrystaliczny wylewa, masę krystaliczną wysusza, przechowuje do następnego przerabiania pozostałości zawierających molybden i wtedy rozpuszcza ją dopiero w ługu pokrystalicznym.

~~Rejestr~~ Tablice.

Tablica I a

do obrachowania ilości kwasu węglowego dla przyrządu Schreibler'a.

Liczby podają ciężar 1 cc kwasu węglowego w tysiącznych częściach miligrama.

Barometr: mm																	
Barometr: cali i linij paryskich																	
Ciepłomierz Celsius'a																	

Tablica Ib

do przerachowania cc kwasu węglowego znalezionych za pomocą przyrządu Scheibler'a na węglan wapniowy.

Liczby podają tysiączne części miligrama.

Tablica II.

1. Tablica według Dietrich'a do obrachowania ilości zaabsorbowanego azotu w 60 cc cieczy (50 cc ługu sodowego z bromem i 100 cc wody); przyczem ług powinien mieć c.g. = 1·1 i być o tyle (rozcieńczony), aby 500 cc odpowiadało 200 mg; przy wydzielaniu się od 1 do 100 cc gazu.

ilość wywiązana																									
" zaabsorbowana																									
" wywiązana																									
" zaabsorbowana																									
" wywiązana																									
" zaabsorbowana																									
" wywiązana																									
" zaabsorbowana																									

2. Tablica według Dietrich'a do obrachowania (ciężaru) jednego cent. sześciennego azotu w miligramach przy ciśnieniu 720–770 mm i przy ciepłocie 10–25° Celsius'a.

ciepł. w. Celsius	milimetrów													milimetrów													Stopnie Celsius

Tablica III.

Oznaczenie cukru gronowego (dekstrozy) według Allihn'a.
(Por. str. ~~250~~.) (Ta i cztery następne tablice wyjęte są z d. E. Weina: Tabellen zur quantitativ. Bestimmung d. Zuckerarten. Stuttgart 1888.)

miedź mg	dekstroza mg	miedź mg	dekstroza mg	miedź mg	dekstroza mg	miedź mg	dekstroza mg	miedź mg	dekstroza mg

miedź mg

Tablica IV.

Oznaczenie cukru inwertowego według E. Meissl'a (por. str. ~~130~~).

miedź mg	cukier inwertowy mg	miedź mg	cukier inwertowy mg	miedź mg	cukier inwertowy mg	miedź mg	cukier inwert. towy mg	miedź mg	cukier inwertowy mg	miedź mg	Cukier inwertowy mg	miedź mg	Cukier inwert. towy mg.

Tablica V.

Oznaczenie maltozy według E. Weina (por. str. ~~250~~).

miedź mg	maltoza mg	miedź mg	maltoza mg	miedź mg	maltoza mg	miedź mg	maltoza mg	miedź mg	maltoza mg

Tablica VI.

do oznaczenia skrobi wz. dekstryny podług E. Weina.

(por. str. ~~290~~ - ~~291~~.)

miedź mg	skrobia albo dekstryna mg	miedź mg	skrobia albo dekstryna mg	miedź mg	skrobia albo dekstryna mg	miedź mg	skrobia albo dekstryna mg	miedź ~~albo dekstryna~~ mg	skrobia albo dekstryna mg

Tablica VII.

Oznaczenie cukru mlekowego według Fr. Soxhleta.

(Por. str. ~~305~~.)

miedź mg	cukier mlekowy mg	miedź mg	cukier mlekowy mg	miedź mg	cukier mlekowy mg	miedź mg	cukier mlekowy mg	miedź mg	cukier mlekowy mg	miedź mg	cukier mlekowy mg

Tablica IX.

Oznaczenie tłuszczu w mleku zapomocą laktobutyrometru Marchand'a według B. Tollens'a i Fr. Schmidt'a.

(Dziesiąte części cc (eterowego rozczynu tłuszczu) odpowiadają w kalibrowanej rurce odsetkom tłuszczu znajdującym się w 100 cc mleka.)

dziesiąte części cc eterowego rozczynu tłuszczu 1/10 cc	odpowiadają odsetkom tłuszczu %	dziesiąte części cc eterowego rozczynu tłuszczu 1/10 cc	odpowiadają odsetkom tłuszczu %	dziesiąte części cc eterowego rozczynu tłuszczu 1/10 cc	odpowiadają odsetkom tłuszczu %
1 dziesiąt. cz.		18·5 dziesiąt. cz.		36 dziesiąt. cz.	

Tablica VIII.

1. Tablica korekcyjna stopni laktodensimetra dla ciepłota całego (niewymieszanego) mleka.

stopnie laktodensimetru

2. Tablica korekcyjna stopni laktodensimetra dla ciepłota zmieszanego (zbieranego) mleka.

stopnie laktodensimetru

Tablica X a,

podaje ilość tłuszczu (zawartego w) całego mleka w odsetkach, podług c. g., jaki posiada eterowego roztworu tłuszczu przy 17·5° C. według Soxhleta.

c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %

Tablica X b

podaje ilość tłuszczu zawartego w chudem mleku w odsetkach. podług c. g. eterowego roztworu tłuszczu przy 17·5° C. według Soxhleta.

c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %	c. g.	tłuszczu %

Tablica XI.

Zredukowanie cież. gat. na odsetki sacharometru według Balling'a.

cież. gatun.	odsetki odpowiadające stanowi sacharometru	cież. gatun.	odsetki odpowiadające stanowi sacharometru	cież. gatun.	odsetki odpowiadające stanowi sacharometru	cież. gatun.	odsetki odpowiadające stanowi sacharometru

Tablica XII.

Porównawcze zestawienie ciężarów gatunkowego, stopni Brix'a i stopni Beaumé'go.

odsetki ciężar. mieszaniny według Balling'a albo stop. Brix'a	ciężar gatunkowy	stopnie Beaumé'go	odsetki ciężar. mieszaniny według Balling'a albo stop. Brix'a	ciężar gatunkowy	stopnie Beaumé'go	odsetki ciężar. mieszaniny według Balling'a albo stop. Brix'a	ciężar gatunkowy	stopnie Beaumé'go

Tablica XIII a.

Obrachowanie ilości wyciągu zawartego w czystej (odwarze i naparze) brzeczce i w rozczynach przysposobionych z piwa pozbawionego wyskoku według Schultze-Ostermann'a*).

jeżeli też odmiar czystej brzeczki przy 15° waży	to										
	100 g	100 cc									
	tej brzeczki zawierają wyciągu										
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g

*) Ta tablica obrachowaną jest na podstawie oznaczenia suchej substancyi przy 70-75° i przy zwykłem ciśnieniu powietrza, w obec których-to warunków maltoza podług H. Ulion'a nie utraca swej krystalicznej wody. Liczby te nie podają zatem „suchej substancyi". H. Ulion obrachował następującą tablicę, która podaje ilość rzeczywistego suchego wyciągu.

Tablica XIII b.

podająca ilość wyciągu według H. Elliot'a [1]).

cięż. gat. $d\frac{15}{16}$ [2])	wyciąg w 100 cc [3]) brzeczki g	wyciąg w 100 g brzeczki g									

[1]) H. Elliot przeprowadził oznaczenie wyciągu ~~przy 97°C. w próżni~~ wysuszonego w próżni przy 97°C., w których-to warunkach maltoza utraca swą wodę krystaliczną. Ta tablica podaje zatem (ilość) wyciągu jako „suchą substancję" (bez wody ~~krystalicznej~~ krystalizacyjnej).

[2]) Cięż. gat. d ozn. przy 15° odnośnie do wody o 15°.

[3]) 100 cc brzeczki przy 15° (Cels. jak dzisiaj ogólnie przyjęto).

Tablica XIV.

Oznaczenie odsetkowych ilości suchej substancyi i skrobi w ziemniakach na podstawie ciężaru gatunkowego według M. Märcker'a, P. Behrend'a i A. Morgen'a.

cięż. gat.	sucha substancya %	skrobia %	cięż. gat.	sucha substancya %	skrobia %

Jan Wiesław Radwański
Magister farmacyi.

Jan Wiesław Radwański
Magister farmacyi.

Tablica XV.

Oznaczenie ilości wyskoku bezwodnego w odsetkach ciężarowych i objętościowych (na podstawie) ciężar. gatun. podług O. Hehner'a (przy 15·5° C.).

ciężar. gat. przy 15·5° C.	odsetki ciężarowe bezw. wys. kokn	odsetki objętościowe bezw. wys. kokn.						
							bezwodny	wyskok
						0·7938	100·00	100·00

Tablica XVI.

Alkoholowa Baumhauer'a tablica ~~alkoholu~~ obrachowana przy 13° C. przez Dr J. Holzner'a.

cięż. gatun.	odsetki objętościowe	cięż. gatun.	odsetki objętościowe	cięż. gatun.	odsetki objętościowe

Tablica XVII.

Zestawienie liczb otrzymanych przy użyciu rozmaitych wag do ~~moszczu~~ mierzenia moszczu.

cięż. gatun.	waga Oechsle'go stopnie	waga klosterneuburgska odset. cukru	waga Wagner'a stopnie Beaumé'go	sacharonie ter Balling'a ilość wyciągu w %					

Tablica XVIII.

Oznaczanie ilości kwasu fosforowego [redacted] w nawozie przy użyciu 0·5 g substancji podług W. Mielcke'go.

% P_2O_5	% P_2O_5											

Ciężary atomowe pierwiastków chemicznych.

Wód = 1.

Czynniki do obrachowania poszukiwanej substancyi z materyału danego ciała.

poszukiwano	materyał	
kwas jabłkowy — $C_4H_6O_5$ . . .	jabłczan wapniowy — $C_4H_4O_5Ca$ . . .	0·721
" — " . . .	kwas siarkowy — SO_3	1·675
glin — 2 Al	tlenek glinowy — Al_2O_3	0·534
amoniak — $2(NH_3)$	chlorek platynowo-amonowy $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0·077
" — "	kwas siarkowy — SO_3	0·425
" — NH_3	chlorek amonowy — NH_4Cl . . .	0·318
" — "	azot — N	1·214
tlenek amonowy — $(NH_4)_2O$.	chlorek platynowo-amonowy — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0·118
alkohol amylowy — $2(C_5H_{12}O)$.	baryta — BaO	1·231
arsen — 2 As	kwas arsenowy — As_2O_3 . . .	0·758
kwas arsenowy — As_2O_3 .	trójsiarczek arsenu — As_2S_3 . . .	0·815
baryta — BaO	kwas węglowy — CO_2	3·477
" — "	węglan barowy — $BaCO_3$	0·777
" — "	siarczan barowy — $BaSO_4$	0·657
ołów — Pb	siarczan ołowiowy — $PbSO_4$	0·683
ołowiowy tlenek — PbO .	siarczan ołowiowy — $PbSO_4$	0·736

poszukiwano	znaleziono	
wapień – Ca	tlenek wapniowy – CaO	0·714
kwas cytrynowy – $C_6H_8O_7$	kwas siarkowy – SO_3	1·600
chlor – Cl	chlorek srebrowy – AgCl	0·247
chlorek potasowy – KCl	chlorek platynowo-potasowy – $(KCl)_2PtCl_4$	0·307
dekstroza	miedź – Cu p. tablicę III	str.
dekstryna	miedź – Cu p. tablicę VI	str.
żelazo – Fe	tlenek żelazawy – FeO	0·778
" – 2Fe	tlenek żelazowy – Fe_2O_3	0·700
" – Fe	podwójna sól żelazawa – $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6aq.$	0·143
żelazowy tlenek – Fe_2O_3	tlenek żelazawy – 2(FeO)	1·111
" " – "	2 drob. podwójnej soli – $2[(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6aq.)$	0·204
" " – "	fosforan żelazowy – $Fe_2(PO_4)_2$	0·530
żelazawy tlenek – 2(FeO)	tlenek żelazowy – Fe_2O_3	0·900
" " – FeO	podwójna sól żelazawa – $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6aq.$	0·184
kwas octowy – $C_2H_4O_2$	kwas siarkowy – SO_3	1·500
" " – "	kwas węglowy – CO_2	1·364

poszukiwano	znaleziono	
substancja próżniowa . . .	kwas węglowy – CO_2 . . .	0·471
" " . . .	węgiel – C	1·724
chlorek potasowy – K_2O . . .	chlorek potasowy – 2(KCl) . .	0·632
" " – " . . .	chlorek platynowo-potasowy – $(KCl)_2PtCl_4$	0·194
" " – " . . .	kwas węglowy – CO_2 . . .	2·141
" " – " . . .	kwas siarkowy – SO_3	1·178
" " – " . . .	siarkan potasowy – K_2SO_4 . .	0·541
wapno – CaO	kwas węglowy – CO_2 . . .	1·273
" – "	węglan wapniowy – $CaCO_3$ . .	0·560
" – "	siarkan wapniowy – $CaSO_4$ . .	0·412
węgiel – C	kwas węglowy – CO_2 . . .	0·273
kwas węglowy – CO_2 . . .	węglan wapniowy – $CaCO_3$ . .	0·440
" " – " . . .	wapno – CaO	0·785
" " – " . . .	węglan baryowy – $BaCO_3$ . . .	0·223
węglan potasowy – K_2CO_3 . .	kwas węglowy – CO_2 . . .	3·142
" " – " . .	kwas siarkowy – SO_3 . . .	1·728
węglan wapniowy – $CaCO_3$ . .	kwas węglowy – CO_2 . . .	2·273
" " – " . .	wapno – CaO	1·786
węglan magnowy – $MgCO_3$ . .	kwas węglowy – CO_2 . . .	1·909
" " – 2($MgCO_3$) . .	pyrofosforan magnowy – $Mg_2P_2O_7$ . .	0·757

poszukiwano	znaleziono	
węglan sodowy – Na_2CO_3 . .	kwas węglowy – CO_2 . . .	2·409
" " – " . .	kwas siarkowy – SO_3 . . .	1·325
węglan strontowy – $SrCO_3$ . .	azotan strontowy – $Sr(NO_3)_2$ . .	0·697
" " – " . .	siarkan strontowy – $SrSO_4$ . .	0·804
miedź – Cu . . .	tlenek miedziowy – CuO . .	0·798
magnezya – $2MgO$ . . .	pyrofosforan magnezowy – $Mg_2P_2O_7$.	0·360
" – MgO . . .	siarkan magnezowy – $MgSO_4$ . .	0·334
maltoza	miedź – Cu patr. tabl. V . .	stv. . .
nadtlenek manganem – MnO_2 .	2 Swb soli podwójnej –	
	$2[(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6aq.]$ . .	0·110
" " – "	kwas węglowy – CO_2 . . .	0·991
tlenek manganem – $1/2 Mn_2O_3$	tlenek manganerowo-manganowy	
	zany – Mn_3O_4 . . .	1·035
tlenek manganerawy – $3(MnO)$	tlenek manganerowo-manganerawy	
	– Mn_3O_4	0·930
kwas mlekowy – $C_3H_6O_3$ . .	kwas siarkowy – SO_3 . . .	2·250
cukier mlekowy – $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.	miedź – Cu patr. tabl VII . .	stv. . .
soda – Na_2O . . .	chlorek sodowy – 2NaCl . .	0·530

poszukiwano	znaleziono.	
soda – Na_2O	węglan sodowy – Na_2CO_3 . . .	0·585
" – "	azotan sodowy – $2(NaNO_3)$ . .	0·365
" – "	siarkan sodowy – Na_2SO_4 . .	0·437
kwas fosforowy – P_2O_5 . .	fosforan żelaza – $Fe_2(PO_4)_2$ . . .	0·47[illegible]
" " – " . .	pyrofosforan magnowy – $Mg_2P_2O_7$.	0·6[illegible]
fosforan wapniowy (trójzasadowy) – $Ca_3(PO_4)_2$	pyrofosforan magnowy – $Mg_2P_2O_7$.	1·397
fosf. wapn. (trójzasad.) – $Ca_3(PO_4)_2$	kwas fosforowy – P_2O_5 . . .	2·183
ciała proteinowe . . .	azot – N	6·250
cukier trzcinowy – $C_{12}O_{11}H_{22}$.	cukier inwertowy × 0·95 p. tabl. IV . .	str. . .
kwas azotowy – N_2O_5 . . .	amoniak – $2(NH_3)$ . . .	3·176
" " – " . . .	kwas siarkowy – SO_3 . . .	1·350
" " – " . . .	azot – 2N	3·857
kwas solny – HCl . . .	kwas węglowy – CO_2	0·830
" " – 2 HCl . . .	kwas siarkowy – SO_3	0·912
" " – HCl . . .	zgłowek srebrowy – AgCl . .	0·254
siarka – S	siarkan barowy – $BaSO_4$ . .	0·137
kwas siarkawy – SO_2 . .	siarkan barowy – $BaSO_4$ . . .	0·274

poszukiwano	znaleziono	
kwas siarkowy – SO_3 . .	siarkan barowy – $BaSO_4$ . .	0·343
siarkan wapniowy – $CaSO_4$.	węglan wapniowy – $CaCO_3$ . .	1·320
" " – " .	wapno – CaO	2·429
" " – " .	kwas siarkowy – SO_3 . .	1·700
srebro – Ag . . .	chlorek srebrowy – $AgCl$ . .	0·753
skrobia – $C_6H_{10}O_5$ . .	miedź – Cu p. tabl. VI.	str. . .
azot – N	amoniak NH_3	0·823
" – $2N$	chlorek platynowo-amonowy – ~~(NH_4Cl_2)~~ $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ . .	0·063
stroncyana – SrO . . .	siarkan strontowy $SrSO_4$ . . .	0·564
cukier gronowy – $C_6H_{12}O_6$.	miedź – Cu patr. tabl. III . . .	str. . .
kwas winowy – $C_4H_6O_6$ . . .	kwas siarkowy – SO_3 . . .	1·875
winnik – $C_4H_4O_6.HK$ . .	kwas siarkowy – SO_3	2·350
cynk – Zn	tlenek cynkowy – ZnO . . .	0·803
cyna – Sn	tlenek cynowy – SnO_2 . .	0·787

~~Alfabety w spis.~~